

LAMINATED GLASS AND INTERMEDIATE FILM USED THEREFOR

Patent number: JP2000016841
Publication date: 2000-01-18
Inventor: TAKEDA MITSUO; UEDA YUMIKO
Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND
Classification:
- international: **B32B17/10; C03C27/12; B32B17/06; C03C27/12;**
(IPC1-7): C03C27/12; B32B17/10
- european:
Application number: JP19980188808 19980703
Priority number(s): JP19980188808 19980703

Report a data error here

Abstract of JP2000016841

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated glass having high visible light transmission and high transparency and not deteriorating the transparency and a UV/IR non-transmitting property, even when used for a long period, and to provide an intermediate film used for the laminated glass.

SOLUTION: This laminated glass not transmitting UV and IR comprises at least two transparent glass plates and an intermediate resin layer nipped between at least the two transparent glass plates.

Therein, treated particles prepared by treating the surfaces of zinc oxide-based particles containing Zn and a metal element (Md) capable having trivalency and/or tetravalency as metal components with (B) a compound having at least one group of the formula: M-X_n [M is a metal atom having an atomic valency of (m), (n) is either one integer within 1 to (m)-1; X is hydrogen atom, chlorine atom, amino group, amide group, β-dicarbonyl group or a group expressed by the general formula: OR₁ (R₁ is at least one kind of group selected from hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group and an acyl group which may be substituted)].

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-16841

(P2000-16841A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート [*] (参考)
C 0 3 C 27/12		C 0 3 C 27/12	Z 4 F 1 0 0
B 3 2 B 17/10		B 3 2 B 17/10	4 G 0 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-188808	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年7月3日 (1998.7.3)	(72) 発明者	武田 光生 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	上田 弓子 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合わせガラスおよびこれに使用する中間膜

(57) 【要約】

【課題】 高い可視光透過性・透明性を有し、長期間使用しても、透明性および紫外線赤外線非透過性の低下の起きない、合わせガラスおよびこれに使用する中間膜を提供する。

【解決手段】 紫外線赤外線非透過性合わせガラスは、少なくとも2枚の透明板とこれら少なくとも2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスにおいて、3価および/または4価をとり得る金属元素 (M d) と Z n とを金属成分として含有する酸化亜鉛系粒子を、分子中に M - X_n 基 (M: 原子価 m の金属原子、n: 1 ~ m - 1 までのいずれか1つの整数、X: 水素原子、塩素原子、アミノ基、アミド基、β-ジカルボニル基、一般式 OR¹ で表され、R¹ が水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれた少なくとも1種である基) を少なくとも1つ有する化合物 (B) で表面処理してなる処理粒子が前記樹脂中間層中に分散されてなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2枚の透明板とこれら少なくとも2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスにおいて、3価および/または4価をとり得る金属元素(Md)とZnとを金属成分として含有する酸化亜鉛系粒子を、分子中にM-X_n基(M:原子価mの金属原子、n:1~m-1までのいずれか1つの整数、X:水素原子、塩素原子、アミノ基、アミド基、β-ジカルボニル基、一般式OR¹で表され、R¹が水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれた少なくとも1種である基を少なくとも1つ有する化合物(B)で表面処理してなる処理粒子が前記樹脂中間層中に分散されてなることを特徴とする、紫外線赤外線非透過性合わせガラス。

【請求項2】 前記処理粒子が、Fを除くハロゲン元素のイオンおよび/または原子と、硫酸根SO₄²⁻および硝酸根NO₃⁻との合計含有量が、亜鉛に対する原子数(ただし、硫酸根の場合はSの原子数、硝酸根の場合はNの原子数に基づき計算する)比で0.5%以下の粒子である、請求項1に記載の紫外線赤外線非透過性合わせガラス。

【請求項3】 前記処理粒子が、X線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示し、2つの格子面(100)および(002)に対してシェラー法(コーシー関数近似)を用いて垂直方向の結晶子の大きさDs(hkl)を求めたとき、

$$Ds(002)/Ds(100) < 2$$

を満足し、

ウィルソン法を用いて求めた、結晶子の大きさをDwと

$$1 < Dw < 30 \quad (\text{nm})$$

を満足する粒子である、請求項1または2に記載の紫外線赤外線非透過性合わせガラス。

【請求項4】 少なくとも2枚の透明板とこれら少なくとも2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスの前記樹脂中間層を構成するのに用いられる中間膜であって、前記中間膜が、3価および/または4価をとり得る金属元素(Md)とZnとを金属成分として含有する酸化亜鉛系粒子を、分子中にM-X_n基(M:原子価mの金属原子、n:1~m-1までのいずれか1つの整数、X:水素原子、塩素原子、アミノ基、アミド基、β-ジカルボニル基、一般式OR¹で表され、R¹が水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれた少なくとも1種である基)を少なくとも1つ有する化合物(B)で表面処理してなる処理粒子が表面または内部に分散されてなる膜であることを特徴とする、合わせガラス用紫外線赤外線非透過性中間膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線赤外線非透過性合わせガラスとこれに使用する中間膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 少なくとも2枚のガラス板とこれら少なくとも2枚のガラス板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む紫外線および赤外線を遮蔽するための粒子を前記樹脂中間層中に分散させている合わせガラスは、自動車、鉄道、航空機等の乗り物窓ガラスや建築用窓ガラス、防犯ガラス等に用いられている。たとえば、特開平8-217500号公報には、金属酸化物赤外線遮断剤と有機系紫外線吸収剤を含有する軟質樹脂中間層を2枚のガラス板で挟んだ合わせガラスが開示されている。

【0003】 公知のこの合わせガラスは、赤外線遮断剤として酸化スズや酸化インジウム等を用いているため高価であるという問題のほか、金属酸化物が有機系紫外線吸収剤と反応してキレート化合物を生成し、中間層に着色を生じさせたり曇りを生じさせたりするという問題も有していた。この問題を解消するために、種々工夫を重ね、本発明者は、粒子の材料として、酸化亜鉛系粒子を用いれば良いことを見出し、実験により、前記問題が解消できることを確かめた。しかし、その後の研究により、酸化亜鉛系粒子は、初期においてはまずまずの紫外線赤外線非透過性を有するものの、紫外線吸収剤の作用が徐々に劣化するため紫外線非透過性が低下するという問題も有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明が解決しようとする課題は、高い可視光透過性・透明性を有し、長期間使用しても透明性および紫外線赤外線非透過性の低下の起きない、合わせガラスと中間膜を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、酸化亜鉛系粒子を特定の化合物で表面処理しておけば、長期間使用しても透明性および紫外線赤外線非透過性の低下が起きないことを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明にかかる紫外線赤外線非透過性合わせガラスは、少なくとも2枚の透明板とこれら少なくとも2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスにおいて、3価および/または4価をとり得る金属元素(Md)とZnとを金属成分として含有する酸化亜鉛系粒子を、分子中にM-X_n基(M:原子価mの金属原子、n:1~m-1までのいずれか1つの整数、X:水素原子、塩素原子、アミノ基、アミド基、β-ジカルボニル基、一般式OR¹で表され、R¹が水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれた少なくとも1種である基)を少なくとも1つ有する化合物(B)で表面処理してなる

処理粒子が前記樹脂中間層中に分散されてなることを特徴とする。

【0006】本発明にかかる合わせガラス用紫外線赤外線非透過性中間膜は、少なくとも2枚の透明板とこれら少なくとも2枚の透明板の間に挟まれた樹脂中間層とを含む合わせガラスの前記樹脂中間層を構成するのに用いられる中間膜であって、前記中間膜が、3価および/または4価をとり得る金属元素(Md)とZnとを金属成分として含有する酸化亜鉛系粒子を、分子中にM-X基(M:原子価mの金属原子、n:1~m-1までのいずれか1つの整数、X:水素原子、塩素原子、アミノ基、アミド基、β-ジカルボニル基、一般式OR¹で表され、R¹が水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれた少なくとも1種である基)を少なくとも1つ有する化合物(B)で表面処理してなる処理粒子が表面または内部に分散されてなる膜であることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】【合わせガラスの構成】合わせガラスは、少なくとも2枚の透明板を備え、図1に見るように、2枚の透明板1、1の間に樹脂中間層2が挟まれている構成からなる。樹脂中間層2中には、粒子3が分散しており、この分散粒子3は赤外線および紫外線を遮断するため用いられ、後述の酸化亜鉛系粒子を化合物(B)で表面処理してなる処理粒子を必須にしている。

【0008】分散粒子3は、図1に見るように、中間層2を構成する樹脂と混合することにより中間層2の全体に均一に分散させても良いし、図2に見るように、透明板1または接着剤層5の少なくとも1つの表面に次に述べる中間膜4を付着させても良い。透明板1については、特に限定はなく、ガラス板であってもよく、アクリル板、ポリカーボネート板等の有機樹脂板であってもよい。

【0009】中間層2を構成する樹脂については、特に限定はないが、たとえば、被膜形成性能を有するバインダー成分として用いられる樹脂等の後述するものを挙げることができる。合わせガラスの可視光透過率については、特に限定はないが、好ましくは70%以上、さらに好ましくは75%以上、最も好ましくは80%以上である。

【0010】可視光透過率は、波長380~780nmの範囲について測定し、JIS R3106-1985記載の方法にしたがって、各波長範囲の分光透過率と各波長の重係数を用いて計算された値である。ここで、分光透過率は、JIS R3106-1985の3.2項および4.2項に記載された条件を満足する分光測光器を使用して得られるものであり、分光測定率の測定には、簡易的には、たとえば、積分球付装置(ISR-3100、島津製作所社製)を試料室に取り付けた自記

分光光度計(UV-3100)を使用することができる。

【0011】合わせガラスのヘイズについては、特に限定はないが、好ましくは3%未満、さらに好ましくは2%未満、最も好ましくは1%未満である。ヘイズは透明性の程度を示し、濁度計で測定された値である。合わせガラスの紫外線透過率については、特に限定はないが、好ましくは50%以下、さらに好ましくは20%以下、最も好ましくは10%以下である。紫外線透過率は、波長340~380nmの範囲の光の分光透過率と各波長の重係数(日射透過率を計算する際に用いるのと同じ重係数)とを用いて、JIS R 3106-1985記載の方法に準じて計算された値である。

【0012】合わせガラスの赤外線透過率(熱線透過率)については、特に限定はないが、好ましくは70%以下、さらに好ましくは60%以下、最も好ましくは50%以下である。赤外線透過率は、波長800~1800nmの範囲の光の分光透過率と各波長の重係数(日射透過率を計算する際に用いるのと同じ重係数)とを用いて、JIS R 3106-1985記載の方法に準じて計算された値である。

【0013】合わせガラスは、紫外線および赤外線(熱線を含む)を透過させにくく、たとえば、自動車や電車等の窓材や、建築物の窓材等に利用される。

【中間膜の構成】中間膜は、合わせガラスに用いられる。中間膜は、たとえば、図1の樹脂中間層2そのものであってもよく、また、図2に見るように、樹脂中間層2の端部において樹脂中間層2の延長方向に沿って配置されるものでもよい。

【0014】中間膜の可視光透過率については、特に限定はないが、好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上、最も好ましくは85%以上である。中間膜のヘイズについては、特に限定はないが、好ましくは3%未満、さらに好ましくは2%未満、最も好ましくは0.5%未満である。

【分散粒子】本発明において、樹脂中間層中に分散して赤外線や紫外線を吸収する等して遮断する分散粒子は、以下に述べる処理粒子を必須粒子とするが、これと併せて、酸化スズ系粒子(たとえば、Sb(V)を0.1~20モル%(対Sn)ドープしたSnO₂)、酸化インジウム系粒子(たとえば、Sn(IV)を0.1~20モル%(対In)ドープしたIn₂O₃)、無水アンチモン酸亜鉛粒子、スズ酸カドミウム粒子等の平均粒子径0.1μm以下の赤外線遮断性超微粒子;酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の平均粒子径0.1μm以下の紫外線遮断性超微粒子等が使用されても良い。

【0015】本発明で必須粒子として用いられる処理粒子は、酸化亜鉛系粒子本来の紫外線非透過性、可視光透過性に加えて、赤外線非透過性、導電性等を示す。酸化亜鉛系粒子は、3価および/または4価をとる金属元素

(Md)とZnとを金属成分とする。Mdの含有量は、この金属成分の総原子数に対するMdの原子数の比で表して0.1~20%であることが好ましく、より好ましくは1~10%、さらに好ましくは2~8%、最も好ましくは3~6%である。前記範囲を上回ると組成、結晶サイズ等の均一性に富む微粒子となりにくく、前記範囲を下回ると熱線をはじめとする赤外線遮断性(赤外線非透過性)が不十分となる。

【0016】添加元素であるMdとしては、B、Al、Ga、In、Tl、C、Si、Ge、Sn、Pb等のIIIB族元素およびIVB族元素の他、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、La、Ce、Sb等が挙げられる。この処理粒子は、X線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示すことが必要であり、処理粒子の1次粒子が2次凝集せずに分散していることが好ましい。

【0017】処理粒子の分散粒径Ddは、透明感が高く、処理粒子を含む組成物の色相に実質的に影響を与えない点や、赤外線の遮断効率の点から0.5μm以下であることが好ましい。より好ましくは0.1μm以下、さらに好ましくは0.05μm以下である。特に0.03μm以下が好ましい。透明性と赤外線遮断性の点から単分散性が高いことが好ましい。単分散性は、結晶子径DwとDdとの比R(Dd/Dw)で定義され、Rが1.0以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましく、特に1.5以下が好ましい。

【0018】分散粒径は、動的光散乱法、遠心沈降法などにより測定することができる重量基準の平均粒子径である。0.1μm未満の場合には前者の値を、0.1μm以上の場合には後者の測定装置で測定される。処理粒子としては、ポリマーがマトリックスを構成し、このマトリックス中に処理粒子が分散している形態のもの(ポリマー複合粒子)も含まれ、中空状であると光拡散透過性に優れたものとなる。この粒子における酸化亜鉛系粒子の含有量は特に限定されないが、酸化亜鉛換算で複合粒子全量に対して1~90重量%の範囲であることが望ましい。

【0019】複合化に用いられるポリマーとしては、アクリル樹脂系ポリマー、アルキド樹脂系ポリマー、アミノ樹脂系ポリマー、ビニル樹脂系ポリマー、エポキシ樹脂系ポリマー、ポリアミド樹脂系ポリマー、ポリイミド樹脂系ポリマー、ポリウレタン樹脂系ポリマー、ポリエステル樹脂系ポリマー、フェノール樹脂系ポリマー、オルガノポリシロキサン系ポリマー、アクリルシリコン樹脂系ポリマー、ポリアルキレングリコール等の他、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリスチレン系ポリマー、フッ素樹脂系などの熱可塑性または熱硬化性樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタ

ジエンゴムなどの合成ゴムや天然ゴム；ポリシロキサン基含有ポリマー等を挙げることができる。

【0020】複合粒子の形状としては、球状又は楕円球状であることが好ましい。粒子の外形状とは無関係に、表面が凹凸性に富むことが好ましい。表面に凹凸があると、複合粒子を含む被膜等においてバインダー成分等との親和性が高くなるためである。複合粒子の平均粒子径としては、特に限定されないが、通常、0.001~10μmの範囲である。

【0021】処理粒子は、1価または2価の金属元素MaをMdに対するMaの原子比で、 $0.00001 \leq Ma/Md < 1$ の範囲で含むことが好ましい。 $0.0001 \leq Ma/Md \leq 0.4$ の範囲であることがより好ましい。また亜鉛に対する原子比で、0.0001~2%の範囲であることが好ましい。Maの存在効果は、ZnO結晶中にMdを均質に(よりモノメリックな状態で)含有させ、しかも結晶表面を安定化し、2次凝集や粗大な結晶成長を抑制する点にある。したがって、単分散性の高い微細な結晶となる。したがって、Md量を多くして透明性に優れながら赤外線遮断性を向上させることも可能となる。Ma量が少なすぎると効果が発現せず、Ma量が多すぎると、該粒子を含有する被膜の耐候性が低下する場合がある。1価または2価の金属元素Maとは、アルカリ金属元素および/またはアルカリ土類金属元素であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。

【0022】処理粒子は、Fを除くハロゲン元素(すなわち、塩素Cl、臭素Br、ヨウ素I)のイオンおよび/または原子と、硫酸根 SO_4^{2-} および硝酸根 NO_3^- (以下、不純物Hと言うことがある)との合計含有量が、亜鉛に対する原子数(ただし、硫酸根の場合はSの原子数、硝酸根の場合はNの原子数として計算する)比で0.5%以下であることが好ましい。より好ましくは0.1%以下、さらに好ましくは0.01%以下、特に好ましくは0.001%以下である。これには、不純物Hを全く含まない場合も含む。不純物Hを含有しないか、含有する場合でもこの範囲を越えない場合のみ、赤外線遮断性に優れた粒子となり得る。

【0023】本発明で用いられる処理粒子は、また、結晶性酸化亜鉛に特有の回折ピークである、格子面(100)、(002)、(101)に回折ピークを示し、以下の結晶子パラメータを満たす粒子であることが重要である。シェラー法(Scherrer法)でコーシー関数近似(Cauchy関数近似)を用いて、各回折面(hkl)に対して垂直方向の結晶子の大きさDs(hkl)を求めたとき、 $Ds(002)/Ds(100) < 2$ を満足する。より好ましくは $Ds(002)/Ds(100) < 1.2$ 、さらに好ましくは $0.5 < Ds(002)/Ds(100) < 1.0$ である。特にDs

(002)/Ds(100)<0.75が好ましい。この範囲にある場合に、赤外線遮断性に優れるためである。

【0024】そして、Wilson法を用いて求めた結晶子の大きさをDwとすると、 $1 < Dw < 30$ (nm)を満足する。より好ましくは $5 \leq Dw \leq 20$ (nm)、さらに好ましくは $5 \leq Dw \leq 15$ (nm)の範囲である。Dwが小さすぎると紫外線吸収性および赤外線遮断性が低下し、大きすぎると可視光に対する透明性が低下する。Dwは赤外線遮断性の点からは結晶子が多い方が好ましく、可視光透過性の点からは小さい方が好ましい。Dwが前記範囲であると両性能のバランスがとれる点で好ましいのである。Dwが前記範囲にある場合に、透明性、赤外線遮断性および紫外線吸収性に優れたものとなる。

【0025】Wilson法を用いて求めた結晶子の格子歪みをAwとすると、 $0 \leq Aw \leq 1$ (%)を満足すると好ましく、 $0 \leq Aw \leq 0.5$ (%)を満足するとさらに好ましい。Awが前記範囲にあるときには、Mdがよりモノメリックに含有されているためと考えられるが、赤外線遮断性が最も高くなる。本発明で用いられる処理粒子の形状、粒子径等のモルフォロジーは特に限定されない。

【0026】形状の具体例としては、球状、楕円球状、立方体状、直方体状、ピラミッド状、針状、柱状、棒状、筒状、りん片状、(六角)板状等の薄片状などが例示されるが、結晶子形態が上述の範囲にあること、すなわち、薄片性を帯びていることが好ましい。本発明で用いられる処理粒子は、カルボン酸のカルボキシル残基(カルボン酸基)を、ZnOに対する重量比で0.01~10%含有することが好ましく、0.1~5%含有することがより好ましい。カルボン酸基が粒子表面に存在することで、2次凝集が抑えられ、塗料としたときに透明性が高くなる。一方、カルボン酸基が多すぎると、赤外線遮断性が低下する。カルボン酸基量が前記範囲にあるときに単分散性も赤外線遮断性能の両方に優れたものとなる。また、処理粒子は炭酸基をZnOに対する重量比で10%以下、好ましくは3%以下の範囲で含有していてもよい。次に、酸化亜鉛系粒子の製造方法について説明する。

【0027】酸化亜鉛系粒子の製造方法としては、例えば、Zn化合物とMdの化合物と必要に応じてMaの化合物を含有する溶液(S)を加熱することにより酸化亜鉛系粒子を析出させる方法が挙げられる。酸化亜鉛系粒子の製造方法で用いられるZn化合物としては、金属亜鉛(亜鉛末)、酸化亜鉛(亜鉛華等)、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、置換基があってもよいモノーまたはジカルボン酸塩(たとえば、酢酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、乳酸亜鉛、酒石酸亜鉛およびナフテン酸亜鉛)、亜鉛の(アルキル)アルコ

キシド類、β-ジケトン、ヒドロキシカルボン酸、ケトエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、グリコール、キノリン等の亜鉛のキレート化合物等の有機亜鉛化合物からなる群のうちから選ばれた少なくとも1つが好ましい。これらのZn化合物を用いるときは脱塩工程が不要となり、脱塩工程が必要な塩化亜鉛、硝酸亜鉛または硫酸亜鉛を使用するとき比べて工程が少なくなる。これらのZn化合物を用いると、不純物Hの含有量が少ない又はない、赤外線遮断性に優れる粒子が得られる。中でも、金属亜鉛(亜鉛末)、酸化亜鉛(亜鉛華)、水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛および酢酸亜鉛は、安価で取扱いが容易な点で好ましい。酸化亜鉛、水酸化亜鉛および酢酸亜鉛は、加熱過程に於ける酸化亜鉛の結晶の生成反応を阻害するような不純物を実質的に含まず、しかも、結晶と粒子との大きさと形状を制御しやすいので、さらに好ましい。特に気相法(フランス法、アメリカ法)で作られる酸化亜鉛が好ましい。気相法の酸化亜鉛は安価に入手できるばかりかモノカルボン酸の種類を任意に選択できることに加えて、これらの原料を用いることにより形状または粒子径等の制御された微粒子が特に得られ易く、不純物Hを含んでいるとしても極めて少ないので、特に好ましい。

【0028】酸化亜鉛系粒子の製造方法で用いられる金属(Md)化合物としては、たとえば、金属Mdの、金属単体、合金などの金属；酸化物；水酸化物；炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物等のハロゲン化物等の無機塩類；酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ラウリン酸塩等のカルボン酸塩；金属アルコキシド類；β-ジケトン、ヒドロキシカルボン酸、ケトエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、グリコール、キノリン等との金属キレート化合物、などの金属(Md)を含有する全ての化合物が挙げられる。金属MdがIn、Ti等のように複数の原子価をとり得る金属元素の場合、粒子生成過程で最終的に3価または4価に変化し得る低原子価の金属を含有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物(この化合物は、金属単体や合金などの金属をも含む概念である)が使用される。これらの中で、金属Mdの金属、酸化物、水酸化物、炭酸塩(酸性、塩基性炭酸塩を含む)、酢酸塩、アルコキシド化合物、β-ジケトン化合物のような不純物Hを含まない有機金属錯体が不純物Hが少ない、あるいはない点で好ましい。

【0029】酸化亜鉛系粒子の製造方法で用いられる金属(Ma)化合物としては、たとえば、金属Maの、金属単体、合金などの金属；酸化物；水酸化物；炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物等のハロゲン化物等の無機塩類；酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ラウリン酸塩等のカルボン酸塩；金属アルコキシド類；β-ジケトン、ヒドロキシカルボン酸、ケトエステル、ケトアルコール、アミノアルコール、グリコール、キノリン等

との金属キレート化合物、などの金属(Ma)を含有する全ての化合物が挙げられる。これらの中で、金属Maの金属、酸化物、水酸化物、炭酸塩(酸性、塩基性炭酸塩を含む)、酢酸塩、アルコキシド化合物、 β -ジケトン化合物のような不純物Hを含まない有機金属錯体が不純物Hが少ない、あるいはない点で好ましい。

【0030】溶液(S)は、モノカルボン酸化合物およびアルコールを含むことが好ましい。モノカルボン酸化合物とは、分子内にカルボキシル基を1個だけ有する化合物である。該化合物の具体例としては、ギ酸、酢酸、10 プロピオン酸、イソ酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸(飽和モノカルボン酸)；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸(不飽和モノカルボン酸)；シクロヘキサンカルボン酸等の環式飽和モノカルボン酸類；安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸；無水酢酸等の上記モノカルボン酸の無水物；トリフルオロ酢酸、モノクロル酢酸、o-クロロ安息香酸等のハロゲン含有モノカルボン酸；乳酸などである。これら20 のモノカルボン酸化合物は単独で使用してもよいし、2以上併用してもよい。

【0031】好ましいモノカルボン酸化合物は、1気圧で200℃以下の沸点を有する飽和脂肪酸である。具体的には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が単分散性に優れた粒子が得られやすい点で好ましい。該飽和脂肪酸は、モノカルボン酸化合物の総量に対して、60~100モル%の範囲で使用することが好ましく、80~100モル%の範囲で使用することがより好ましい。前記範囲を下回ると得られる粒子における酸化亜鉛の結晶性が低くなるおそれがある。

【0032】モノカルボン酸化合物は、Md化合物のMdに対してモル比で50~200倍が好ましい。また、Znに対するモル比で1.90倍以上8倍以下が好ましい。単分散性に優れ、IRカット性能に優れた粒子が得られやすいためである。酸化亜鉛系粒子の製造方法で用いられるアルコールとしては、脂肪族1価アルコール(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブチルアルコール、ステアリアルアルコール等)、脂肪族不飽和1価アルコール(アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパギルアルコール等)、脂環式1価アルコール(シクロペンタノール、シクロヘキサノール等)、芳香族1価アルコール(ベンジルアルコール、シナミルアルコール、メチルフェニルカルビノール等)、複素環式1価アルコール(フルフリルアルコール等)等の1価アルコール類；アルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジ

オール、ビナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)、芳香環を有する脂肪族グリコール類(ヒドロベンゾイン、ベンズビナコール、フタリルアルコール等)、脂環式グリコール類(シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール等)、ポリオキシアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)等のグリコール類；プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等の上記グリコール類のモノエーテルおよびモノエステル等の誘導体；ヒドロキノン、レゾルシン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオールおよびこれらのモノエーテルおよびモノエステル；グリセリン等の3価アルコールおよびこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテルおよびジエステルなどである。これらのアルコールは、1種または2種以上使用される。

【0033】アルコールは、仕込みのZn化合物の酸化亜鉛換算重量に対して1~30倍量とすることが好ましく、15~25倍量とすることがより好ましい。また、モノカルボン酸化合物に対するアルコールのモル比は1~10倍とすることが好ましい。溶液(S)中に、Maの化合物を、溶液(S)に含まれるMd化合物のMdに対するMa化合物のMaの原子比(Ma/Md)で1未満の範囲で含有させることにより、前述のようなMaを含む酸化亜鉛系粒子を容易に得ることができる。Maを共存させることで、金属Md量(亜鉛に対する添加比)にかかわらず、単分散性に優れた微粒子が得られる効果がある。さらに、製法上、Md化合物、Zn化合物を含有する溶液(S)を得るために必要な溶媒の量を少なくすることができ、したがって、経済的に優れた条件下で目的とする酸化亜鉛系粒子が得られる。

【0034】得られる粒子の単分散性の点からMaの共存はZnの対する金属Md量が高い場合、金属Mdの種類によっても異なるが、MdがIIIB族、IVB族の場合は、Md/Zn(原子比)が3%以上、Mdが上記以外の場合は、Md/Zn(原子比)が1%以上の場合に有効である。溶液(S)の好ましい調製法として、

①予め、Md化合物を溶媒中で均一溶解し、得られた溶液(Sa)と、亜鉛化合物または亜鉛化合物を含有する液(溶液でも懸濁液でもよい)を混合し、Mdおよび亜鉛を含有する溶液(S)を得る方法

②予め、Md化合物、および亜鉛化合物の一部を溶媒中で均一溶解し、得られた溶液(Sb)と、残りの亜鉛化

合物または亜鉛化合物を含有する液(溶液でも懸濁液でもよい)を混合し、Mdおよび亜鉛を含有する溶液

(S)を得る方法

が挙げられる。Ma化合物は、上記の理由から、必要に応じて①の場合にはSaを調製する際に、②の場合にはSbを調製する際に添加すればよい。上記の溶液(Sa、Sb)を得るために、通常50℃以上で加熱することができ、リフラックスする温度で加熱することが好ましい。また、Sa、Sbで用いる好適な溶媒としては、前述したモノカルボン酸、このモノカルボン酸の無水

物、水、前述したアルコールなどの1種または2種以上の混合物が挙げられる。
【0035】さらに、溶液(S)を、好ましくは150~200℃に加熱し、酸化亜鉛系粒子を析出させることにより、結晶子サイズの揃った、かつ凝集のない粒子の分散液が得られやすい。得られた分散液をさらに、密閉容器中で、ガス部分の雰囲気酸濃度0.1%以下の非酸化性雰囲気下において、200℃以上400℃未満の温度で1分以上24時間以内の加熱処理を施すことにより、より結晶性の高い赤外線遮断性の高い粒子が得ら

れる。加熱処理の温度を220~300℃の範囲とすることにより、特に単分散性に優れた粒子を得ることができる。また、酸化性雰囲気下とすると赤外線遮断性が低下する場合があるため、好ましくない。
【0036】溶液(S)中の不純物Hの合計含有量を、亜鉛に対する原子数(ただし、硫酸根の場合はSの原子数、硝酸根の場合はNの原子数として計算する)比で0.5%以下、より好ましくは0.1%以下、さらには0.01%以下、特に0.001%以下とすることにより、前述のような不純物Hの少ない酸化亜鉛系粒子を容易に得ることができる。もちろん溶液(S)中に不純物Hを全く含まない場合も含む。

【0037】溶液(S)が、炭酸塩を、溶液(S)に含まれるZn化合物のZnに対するCO₂のモル数比で0.001~5%の範囲で含むことにより、光触媒活性の抑制された粒子を得ることもできる。以上の製法により、 $0.5 < D_s(002)/D_s(100) < 1$ 、 $0.5 \leq D_w \leq 30$ (nm)、 $0 \leq A_w \leq 0.5$ (%)を満足し、不純物Hが亜鉛に対する原子比で0.5%以下、好ましくは0.1%以下の粒子を、通常、溶媒分散液として得ることができる。

—表面処理—

本発明で用いられる処理粒子は、酸化亜鉛系粒子を化合物(B)で表面処理してなる粒子である。

【0038】化合物(B)は、分子中にM-X_n基

(M:原子価mの金属原子、n:1~m-1までのいずれか1つの整数、X:水素原子、塩素原子、アミノ基、アミド基、β-ジカルボニル基、一般式OR¹で表され、R¹が水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およ

びアシル基から選ばれた少なくとも1種である基)を少なくとも1つを有する化合物である。

【0039】M-X_n基を構成するXとしては、OR¹基が好ましく、化合物(B)が表面処理剤として、その化学的および熱的安定性が高くなり、取扱いやすく、しかも、酸化亜鉛系粒子表面を均一に表面処理し易くなるからである。OR¹基のR¹が、水素原子、アルキル基、アシル基であると、温和な条件で短時間で表面処理を行うことができる。ここで、アルキル基としては、置換されていないアルキル基が好ましく、化合物(B)の反応性が高くなり、取扱いやすく、しかも、安価であるからである。置換されていないアルキル基としては、炭素数1~4が好ましく、炭素数1~2がさらに好ましい。

【0040】M-X_n基を構成するMとしては、周期律表Ia~VIIa族およびVIII族の金属原子(ランタノイドおよびアクチノイド系列の金属原子を含む);炭素および非金属原子を除くIb~VIIb族の(半)金属原子を挙げることができる。Mとしては、Mg、Ca、Ba、Y、La、Ti、Zn、B、Al、Si、Pが好ましく、表面処理された処理粒子が実質的に着色されなく、酸化亜鉛系粒子の表面の酸化亜鉛層との結合安定性が高くなる。これらのうちでも、Mg、Ca、Ba、Y、La、B、Al、Siがさらに好ましく、化合物(B)の分子構造や、表面処理された粒子の表面処理層の構造によらず光触媒活性の抑制効果が高くなる。これらのうちでも、AlおよびSiが最も好ましく、種々の分子構造を有する化合物(B)や、分子構造的に好ましい化合物(B)を容易に合成することができる。

【0041】化合物(B)としては、酸化亜鉛系粒子の表面に配位または結合して光触媒活性を不活性化する機能を有する部位(M-X_n基)を含む結合鎖(MX鎖)と、表面処理後の処理粒子を分散させる機能を有する部位を含む分散性鎖とを有するものがある。以下、結合鎖(MX鎖)および分散性鎖を詳しく説明する。結合鎖(MX鎖)は、1つのM-X_n基からなるものでもよく、結合鎖中に複数のM-X_n基からなるものでもよい。複数のM-X_n基からなるものとしては、たとえば、メタロシロキサン結合により酸素を介してポリメタロシロキサン鎖(たとえば、ジエトキシシロキサン鎖等)を形成しているものを挙げることができる。この場合、複数のMは同一の金属であってもよく、異なる金属であってもよく、異なる金属を有するものとして、たとえば、ジエトキシシロキサン-s-ブチルアルミニートコポリマー鎖等を挙げることができる。結合鎖中のMの数は、1~30程度が好ましい。

【0042】結合鎖は、化合物(B)において末端(片末端または両末端)にあってもよく、化合物(B)の側鎖そのものであってもよい。化合物(B)1分子当たりの結合鎖の個数は、好ましくは1~20個、さらに好ましくは1~10個、最も好ましくは1~4個である。化

合物(B)中の結合鎖の含有量は、好ましくは、全体の0.1~90重量%、さらに好ましくは1~70重量%、最も好ましくは4~50重量%である。

【0043】分散性鎖を構成する主鎖結合については、特に限定はないが、たとえば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等の有機基；ポリエチレンやポリプロピレン等のポリアルキレン基（水素が他の置換基で置換されていてもよい。）、アクリル系モノマー、スチレン系モノマー、ビニル系モノマー等の重合性モノマー等の重合体等の炭素-炭素結合を主体とする重合体からなる基；ポリアルキレンオキシ基等の炭素-酸素結合を有する基；ポリジメチルシロキサン基等のメタロシロキサン結合（好ましくはシロキサン結合）を有する基等を挙げることができ、これらは、いずれも、化学的および熱安定性に優れるが、処理粒子の表面極性を容易に制御でき、中間膜中での分散性を高めるため、重合体からなる基が好ましい。

【0044】上記重合体からなる基としては、(メタ)アクリル樹脂；ポリスチレン；ポリ酢酸ビニル；ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ素樹脂；これら共重合体や一部変性した樹脂等からなる基を挙げることができる。これらのうちでも、(メタ)アクリル樹脂からなる基が好ましい。

【0045】化合物(B)中の分散性鎖の含有量は、好ましくは、全体の10~99.9重量%、さらに好ましくは30~99重量%、最も好ましくは50~96重量%である。結合鎖と分散性鎖との結合様式については、特に限定はなく、結合鎖中の金属原子Mと、分散性鎖中の炭素原子Cとが結合して、M-C結合が形成されているものが好ましく、化学的および熱的に安定性に優れる。

【0046】以下で、化合物(B)の具体例として例示する。アルコキシ金属系化合物やM-X_n基含有ポリマーの分散性鎖としては、酸化亜鉛系粒子の光触媒作用の原因となる水分に対して遮断能が高い、疎水基を含むことが好ましい。その含有量は、分散性と上記水分遮断性とのバランスで決定されるが、好ましくは分散性鎖全体10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上である。疎水基としては、たとえば、炭素数6以上のアルキル基（たとえば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等）；炭素数6以上のシクロアルキル基（シクロヘキシル基等）；炭素数6以上のアリール基（たとえば、フェニル基、トリル基、キシリル基等）；炭素数7以上のアラルキル基（たとえば、ベンジル基、フェネチル基等）；3級炭素原子を有するアルキル基（tert-ブチル基等）；炭

素原子に直接結合したフッ素原子を有する基（トリフルオロエチル基、パーフルオロヘキシル基等）等を挙げることができ、M-X_n基含有ポリマーの場合は、これらの基が分散性鎖中に含まれることが好ましい。これらの中では、炭素数6以上のアルキル基、シクロアルキル基、3級炭素原子を有するアルキル基およびフッ素原子を有する基から選ばれた少なくとも1種のπ電子を有しない疎水基が好ましい。

【0047】以下、化合物(B)の具体例について例示する。化合物(B)としては、たとえば、金属アシロキシ系化合物を含むアルコキシ金属系化合物；シリルアミン類；シリルアミド類；クロロシラン類；ポリシロキサン誘導体；後述のM-X_n基含有ポリマー等を挙げることができる。アルコキシ金属系化合物としては、一般式R^m_nM(ORⁿ)_m（M：金属原子、Rⁿ：水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基および不飽和脂肪族残基から選ばれた少なくとも1種の基、Rⁿ：アルキル基、m：正の整数、n：正の整数、m+nは金属原子Mの原子価であり、m個のRⁿは異なってもよく、n個のRⁿは異なってもよい。）を挙げることができ、この誘導体であってもよい。誘導体としては、たとえば、一部または全部のORⁿ基がカルボニル基、β-ジカルボニル基等のキレート化合物を形成することができる基で置換された化合物や、上記アルコキシ金属系化合物やその誘導体を(部分的に)加水分解して得られる縮合物等を挙げることができる。

【0048】アルコキシ金属系化合物としては、たとえば、メチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ステアリルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、オクタデシルジメチル（3-（トリメトキシシリル）プロピル）アンモニウムクロリド、ビニルトリアセトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、アセトキシメチルシラン等のエステル化合物、ジフェニルシランジオール、トリメチルノール等のシラノール化合物等のアルコキシシラン系化合物；アルミニウムステアレートオキサイドトリマー、アルミニウムオクチレートオキサイドトリマー、アルミニウムイソプロピレートオキサイドトリマー等の環状アルミニウムオリゴマーや、アセトアルコシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムラウレート、アルミニウムステアレート、ジイ

ソプロボキシアルミニウムステアレート、イソプロボキシアルミニウムアルキルアセトアセテートモノ（ジオクチルホスフェート）等のアルコキシアルミニウム系化合物；イソプロビルトリイソステアロイルチタネート、ビス（ジオクチルバイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスフェイト）チタネート、イソプロビルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート等のアルコキシチタン系化合物等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0049】アルコキシ金属系化合物としては、一般式 $M_1M_2(OR)_n$ で示されるダブル金属アルコキシド系化合物、ヘテロ金属アルコキシド系化合物等であってもよく、たとえば、 $M_1(A1(OR)_n)$ 、 $(M:Cr, Mn, Fe, Co, R:メチル基、エチル基、ブチル基、アシル基)$ 等を挙げることができる。シリルアミン類としては、たとえば、ヘキサメチルジシラザン、1,3-ビス（クロロメチル）テトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、（N,N-ジメチルアミノ）トリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシラン等を挙げることができ、

これらが1種または2種以上使用される。

【0050】シリルアミド類としては、たとえば、N-（トリメチルシリル）アセトアミド、N,O-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、ビス（トリメチルシリル）尿素等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。クロロシラン類としては、たとえば、トリメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0051】ポリシロキサン誘導体としては、たとえば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等のシロキサン結合からなるポリマーを主鎖（分散性鎖）とし、シラノールシリコーンといわれるものや、加水分解によってシラノール基を生成する加水分解性シリコーンといわれるものを挙げることができる。シラノールシリコーンとしては、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、シラノール末端ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、シラノール末端ジフェニルシロキサン等を挙げることができる。これらのシラノールシリコーンは、通常、分子量400~15万、シラノール基濃度が水酸基濃度0.01~6%であるものを使用することができる。また、加水分解性シリコーンとしては、アルコキシシリル基末端ポリジメチルシロキサン、ジメチルアミノ末端ポリジメチルシロキサン、クロロ末端ポリジメチルシロキサン等を挙げることができる。

【0052】次に、M-X_n基含有ポリマーは、主鎖が炭素を主体とする元素で構成されている。そして、この

主鎖に少なくとも1つの結合鎖が結合されてなる。この結合鎖は、M-X_n基（M：原子価mの金属原子、n：1~m-1までのいずれか1つの整数、X：水素原子、一般式OR¹で表され、R¹が水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基およびアシル基から選ばれた少なくとも1種である基）を少なくとも1つを有する。M-X_n基含有ポリマーは、結合鎖にこの特殊な金属性基を含む構造になっているため、紫外線吸収性を有する微粒子の分散性を損なわないで、光触媒作用を抑制することができる。

【0053】M-X_n基含有ポリマー1分子当たりの結合鎖の平均値（結合鎖平均含有率）については、特に限定はなく、好ましくは0.5~2、さらに好ましくは0.8~1.2である。M-X_n基含有ポリマーの数平均分子量については、特に限定はないが、好ましくは1,000~1,000,000、さらに好ましくは2,000~200,000であり、最も好ましくは2,000~20,000である。分子量が1,000未満であると、分散性が低下する可能性がある。他方、分子量が1,000,000を超えると、M-X_n基含有ポリマーの粘度が高くなり、取扱いにくくなるおそれがある。次に、本発明で用いられる処理粒子の製造方法について説明する。

【0054】処理粒子は、酸化亜鉛系粒子を化合物（B）で表面処理することにより、製造され、たとえば、酸化亜鉛系粒子に化合物（B）の蒸気を接触させる方法や、酸化亜鉛系粒子と化合物（B）とを混合させる方法、分散液中で酸化亜鉛系粒子に化合物（B）を接触させる方法等により得られる。これらのうちでも、分散液中で酸化亜鉛系粒子に化合物（B）を接触させる方法が好ましく、均一に表面処理することができる。

【0055】化合物（B）使用量は、酸化亜鉛系粒子の比表面積や、化合物（B）の種類により適宜決めればよく、酸化亜鉛系粒子の酸化物量に対して、好ましくは0.1~100重量%、さらに好ましくは1~50重量%、最も好ましくは2~30重量%である。化合物（B）の使用量が、酸化亜鉛系粒子の酸化物量に対して、0.1重量%未満であると、分散性が低下し、耐候性が低下するおそれがある。他方、化合物（B）の使用量が、酸化亜鉛系粒子の酸化物量に対して、100重量%を超えると、遊離化合物（B）が処理粒子に存在するようになり、中間膜の均一性や、透明性が低下するおそれがある。

【0056】以下に、酸化亜鉛系粒子の表面が均一に処理され、しかも、酸化亜鉛系粒子の表面に化合物（B）が化学的、熱的に安定な結合（たとえば、酸化亜鉛系粒子の表面のZn原子と化合物（B）の金属元素Mとが酸素を介して結合したZn-O-M結合）を形成させる好ましい形態を説明する。酸化亜鉛系粒子に化合物（B）を接触させて、均一に表面処理する方法としては、たと

えば、酸化亜鉛系粒子を溶媒中に分散させた分散液に化合物(B)を混合する方法等がある。この場合、分散液中で溶解する化合物(B)や、予め分散液に相溶する溶媒に溶解させた化合物(B)を含む溶液を、分散液に混合するのが好ましく、分散液を攪拌しながら行くと、さらに好ましい。

【0057】表面処理を行わせる温度については、特に限定はなく、強固な結合を形成させるためには、化合物(B)のM-X₂基に含まれるXの種類にもよるが、好ましくは10〜300℃である。XがOR¹である場合は、好ましくは20〜250℃である。さらに、R¹が水素原子、アルキル基、アシル基である場合は、20〜180℃が好ましい。

【0058】表面処理の程度は、表面処理温度T(℃)と処理時間t(hr)との積で定義され、好ましくは10〜10000、さらに好ましくは20〜1000である。化合物(B)のM-X₂基に含まれるXがOR¹である場合は、表面処理を促進させるために、チタネート、スズ化合物や、その有機金属化合物を触媒として用いることができる。この場合、触媒の使用量は、化合物(B)に対して、好ましくは0.0001〜5重量%、さらに好ましくは0.001〜0.5重量%である。触媒の使用量は、添加による効果が発揮され、中間膜の物性に悪影響がでない範囲で決められる。

【0059】表面処理の操作は、酸化亜鉛系粒子が、溶媒中に単分散または良好な分散状態となっている場合は、たとえば、回分式反応器中で攪拌する程度で十分である。それに対して、酸化亜鉛系粒子を機械的作用によって分散させながら、表面処理する場合は、たとえば、ボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライタ、ヘビーデューミキサー、超音波ホモジナイザー等を使用し

て行うことができる。

【0060】化合物(B)による酸化亜鉛系粒子の表面処理は、酸化亜鉛系粒子を製造する過程で、化合物(B)を共存させて行ってもよく、得られた酸化亜鉛系粒子を含む分散液に、化合物(B)を混合して行ってもよい。特に後者では、処理粒子のバルク特性(結晶子サイズ、赤外線遮断性等)に影響を及ぼさないため、好ましい。

【中間膜の説明】本発明の中間膜としては、たとえば、図1に示される樹脂中間層3(以下、中間膜B)や、図2に示される中間膜4(以下、中間膜A)等を挙げることができる。

【0061】中間膜Aは、後述のバインダー成分と、上記処理粒子とを必須とする分散粒子とを含む成膜用組成物から得られる被膜であり、透明板上に形成される。以下、中間膜Aについて説明する。成膜用組成物に含まれるバインダー成分は、被膜形成性能を有し、処理粒子等の分散粒子を結合して、耐候性、密着性および可撓性に優れる被膜を形成させる成分である。このバインダー成

分は、バインダー樹脂を必須成分として含む。

【0062】バインダー樹脂としては、熱可塑性または熱硬化性(熱硬化性、紫外線硬化性、電子線硬化性、湿気硬化性、これらの併用等)の各種合成樹脂や天然樹脂等の、従来より塗料用バインダーとして用いられる樹脂等の各種樹脂や、無機系バインダー等を挙げることができる。合成樹脂としては、たとえば、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、(熱硬化性不飽和)ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、液状ポリブタジエン、クマロン樹脂等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。天然樹脂としては、たとえば、セラック、ロジン(松脂)、エステルガム、硬化ロジン、脱色セラック、白セラック等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0063】バインダー樹脂としては、成膜温度等の成膜条件等や、得られる中間膜A(図2の中間膜4)と透明板1との密着性や、図2の樹脂中間層2を構成する接着剤層5と中間膜Aとの密着性および中間膜Aの耐候性の観点からは、ビニル樹脂、アクリル樹脂、アクリルシリコーン樹脂等が好ましい。無機系バインダーとしては、シリカゲル、アルカリケイ酸塩、シリコンアルコキジド、それらの(加水分解)縮合物、リン酸塩等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0064】アクリル樹脂としては、たとえば、(メタ)アクリル酸およびそのエステルを主鎖の主成分とする共重合体；(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、(メタ)アクリル酸エステルとビニル系モノマー(スチレン、ビニルエステル等)等の重合性モノマーとの共重合体等の熱可塑性アクリル樹脂；熱可塑性アクリル樹脂を構成するモノマーに、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル等の架橋剤成分または加熱硬化成分を付加したもの等の熱硬化性アクリル樹脂；(メタ)アクリル系モノマー以外のスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル等のモノマーで変性された共重合体、加水分解性のシリル基(アルコキシシリル基)を有するアクリルモノマーを共重合成分とする湿気硬化が可能で、樹脂中に含まれるケイ素濃度が1重量%以下であるシリル変性樹脂；塩基性窒素を有するアクリルモノマーを共重合成分とし架橋剤成分にエポキシ化合物を使用するエポキシ硬化型アクリル樹脂；酸化重合機能を有するアクリル樹脂等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0065】ビニル樹脂としては、たとえば、ポリ塩化

ビニル、塩化ビニルと他の重合性モノマー（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の低級脂肪酸ビニルエステル、塩化ビニリデン等）との共重合体等の塩化ビニル樹脂；ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルと他の重合性モノマー（エチレン、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニリデン等）との共重合体等の酢酸ビニル樹脂；各種ケン化度のポリビニルアルコール、各種変性（シリコン変性、カルボキシル変性、アミノ変性、エポキシ変性、メルカプト変性等）ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール樹脂；ポリビニルブチラール、ビニルブチラールと他の重合性モノマー（ビニルアルコール、酢酸ビニル等）との共重合体等のブチラール樹脂等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0066】アクリルシリコン樹脂は、樹脂中に含まれるケイ素濃度が1重量%以上のものであり、たとえば、ケイ素濃度が1重量%以上のアルコキシシリル基含有アクリル系共重合体等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。成膜用組成物に用いられるバインダー樹脂の形態については、特に限定はなく、溶剤可溶型、水溶性型、エマルジョン型、分散型（水／有機溶剤等の任意の溶剤）等を挙げることができ

る。【0067】水溶性型のバインダー樹脂としては、たとえば、水溶性アルキド樹脂、水溶性アクリル変性アルキド樹脂、水溶性オイルフリーアルキド樹脂（水溶性ポリエステル樹脂）、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシエステル樹脂、水溶性メラミン樹脂等を挙げることができる。エマルジョン型のバインダー樹脂としては、たとえば、（メタ）アクリル酸アルキル共重合ディスパージョン；酢酸ビニル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、アクリル酸エステル（共）重合樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸エステル（共）重合樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコンエマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン等を挙げることができる。

【0068】ハインダー成分は、架橋によって被膜を形成することがあるが、この場合、架橋剤としては、たとえば、単官能または多官能の不飽和モノマー等の不飽和ポリエステル樹脂、ポリアクリル樹脂、エポキシ樹脂用の架橋剤；1級、2級アミノ基を含むポリアミン、ポリアミドや、メチロール基を有するアミノ樹脂、カルボキシル基を有する多塩基酸や高酸価ポリエステル等の、エポキシ基を有するバインダー樹脂用の架橋剤；イソシアネート基を有するポリイソシアネート、ウレタン基を有するポリイソシアネート、メチロール基、1級および／または2級のアミノ基、アルコキシメチレン基を有するアミノ樹脂等の、水酸基を有するバインダー樹脂用の架橋剤；金属キレート剤等の、カルボキシル基を有するバ

インダー樹脂用の架橋剤；水分、多官能エポキシ化合物、水酸基含有化合物等の、シリコン基を有するバインダー樹脂用の架橋剤等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0069】上記架橋剤のうちのポリイソシアネートとしては、たとえば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート等のジイソシアネート；トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体等の上記ジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体；イソシアヌレート変性トリレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性イソホロンジイソシアネート等の上記ジイソシアネートのイソシアヌレート変性物；ビウレット変性ヘキサメチレンジイソシアネート等の上記ジイソシアネートのビウレット変性物；上記ジイソシアネート、トリメチロールプロパン付加体、イソシアヌレート変性物、ビウレット変性物等をプレポリマー化、高分子化した変性物；上記ジイソシアネート、トリメチロールプロパン付加体、イソシアヌレート変性物、ビウレット変性物、プレポリマー化、高分子化した変性物中のイソシアネート基をアルコール類、フェノール類、オキシム類、活性メチレン化合物等で保護したブロック型ポリイソシアネート等を挙げることができ、これらが1種または2

種以上使用される。

【0070】

【実施例】以下に、本発明の実施例を比較例と併せて示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」を意味する。以下の参考例で処理粒子を調製し、実施例で用いた。以下の実施例および比較例においては、中間膜および合わせガラスの初期特性として、透過／遮断特性（可視光透過性、紫外線遮断性、赤外線遮断性）、透明性（可視光透明性）および単分散性を測定し、その耐候性を評価した。これらを次のようにして測定した。

〔初期特性〕

可視光透過性

JIS R 3106-1985記載の方法にしたがって、各波長範囲の分光透過率と各波長の重係数を用いて可視光透過率 T_v を計算し、可視光透過性を下記の評価基準で評価した。

A： $T_v \geq 80\%$

B： $70\% \leq T_v < 80\%$

紫外線遮断性

JIS R 3106-1985記載の方法に準じて、

波長340～380nmの範囲の光の分光透過率と各波長の重価係数(日射透過率と同じ重価係数)とを用いて紫外線透過率 T_{uv} を計算し、紫外線遮断性を下記の評価基準で評価した。

○： $T_{uv} < 20\%$

×： $20\% \leq T_{uv}$

赤外線遮断性

JIS R 3106-1985記載の方法に準じて、波長800～1800nmの範囲の光の分光透過率と各波長の重価係数(日射透過率と同じ重価係数)とを用いて赤外線透過率 T_i を計算し、赤外線遮断性を下記の評価基準で評価した。

【0071】上記分光透過率は、積分球付属装置(JIS R-3100、島津製作所社製)を試料室に取り付けた自記分光光度計(UV-3100)を使用して測定した。

◎： $T_i/T_v < 0.6$

○： $0.6 \leq T_i/T_v < 0.7$

△： $T_i/T_v \geq 0.7$

可視光透明性

市販の濁度計(日本電色工業社性、NDH-1001DP)を用いてヘイズ値を測定し、ヘイズ値H(%)に基づき、下記の評価基準で評価した。

○： $H(\%) \leq 1\%$

×： $H(\%) > 1\%$

単分散性

透過型電子顕微鏡を用い、厚み方向に切り出した薄片試料中の粒子(実施例では処理粒子、比較例では未処理粒子)の分散状態を観察した。100個の粒子につき、これを形成する1次粒子の個数を測定し、その平均値 n を計算し、下記の評価基準で評価した。

AA： $1 < n \leq 1.5$

A： $1.5 < n \leq 3$

B： $3 < n \leq 10$

C： $n > 10$

〔耐候性〕JIS B 7753-93に記載のサンシャインカーボンアーク灯式耐光性および耐候性試験機を用いて、促進耐候性試験を1000時間行い、ヘイズ変化 ΔH を測定し、下記の評価基準で評価した。

AA： $\Delta H \leq 0.5\%$

A： $0.5\% < \Delta H \leq 1\%$

B： $1\% < \Delta H \leq 2\%$

C： $2\% < \Delta H$

(但し、 $\Delta H = H - H_0$ 、 H_0 ：耐候性試験前のヘイズ値、 H ：耐候性試験後のヘイズ値、 ΔH が負値である場合はAAと評価した。)

以下の参考例で調製した処理粒子(微粒子)の評価は、以下の手法によって行った。

微粒子組成

微粒子の金属成分の組成は、蛍光X線分析、原子吸光分

析、プラズマ発光分析、重量分析および元素分析などにより求めた。なお、微粒子は、MEK分散体を80℃で真空加熱乾燥して得た。

微粒子中の不純物Hの量

F以外のハロゲン元素含有量は、微粒子の蛍光X線分析により、硝酸根、硫酸根含有量はカルボキシル基含有量の分析と同様にしてイオンクロマト分析により求めた。

微粒子の結晶性

結晶X性回折より評価した。微粒子の結晶子径、 D_s (hkl)、 D_w 、格子歪 A_w についても、微粒子の粉末X回折測定から求めた。

【0072】 D_s (hkl)：シェラー法(コーシー関数近似による)によって、各回折面(hkl)に対して垂直な方向の結晶子径

D_w 、 A_w ：ウィルソン法を用いて求めた結晶子の大きさおよび格子歪

—参考例1—

攪拌機、滴下口、温度計、留出ガス出口および窒素ガス導入口を備えた20リットルのガラス製反応器中に、酢酸2600部、イオン交換水1855部、酸化亜鉛(フランス法酸化亜鉛)488部、水酸化インジウム(酸化インジウム含有量78.5重量%)58部および酢酸ナトリウム1.2部からなる混合物を、100℃で2時間加熱することにより均一溶液を得た後、2-ブトキシエタノール11000部を添加混合することにより、均一溶液(S1)を得た。

【0073】次に、窒素ガス導入口より窒素を流しながら、溶液(S1)を昇温し、溶液中の揮発成分の一部を留出させながら、内温を170℃まで加熱昇温し、30時間保持し、さらに密閉状態で昇温し、250℃で10時間加熱することにより、In含有ZnO超微粒子の分散体(D1a)8133部を得た。分散体(D1a)を攪拌しながらアルミニウム系カップリング剤(アセトアルコキシアルミニウムジイソプロレート)を10重量%含有する2-ブトキシエタノール244部を加え、100℃で2時間保持して、アルミニウム系カップリング剤で表面処理されたZnO超微粒子を含有する分散体(D1b)を得た。この分散体(D1b)を遠心分離してケーキを得た。このケーキをメチルエチルケトン中に再分散させ、遠心分離する操作を3回繰り返して得られたケーキを、メチルエチルケトン中に分散させて、酸化物濃度50重量%のIn含有ZnO超微粒子(P1)のMEK分散体(D1)を得た。In含有ZnO超微粒子(P1)の物性を表2に示す。

【0074】—参考例2～4—

参考例1と同様にして、分散体(D1a)を得た後、参考例1でアルミニウム系カップリング剤の代わりに、表1に示す化合物を表2に示した割合で使用した以外は、参考例1と同様の操作を行って、表面処理されたZnO超微粒子(P2)～(P4)のMEK分散体(D2)～

(D4)を得た。超微粒子(P2)～(P4)の物性を表2に示す。

【0075】-比較参考例1-

参考例1でアルミニウム系カップリング剤を使用しない以外は、参考例1と同様にして、ZnO超微粒子(PC1)のMEK分散体(DC1)を得た。超微粒子(PC1)の物性を表2に示す。

-参考例5～7-

参考例1で、微粒子の原料の種類、仕込み組成を変更した以外は参考例1と同様にして、それぞれ、金属Md含*10

*有ZnO超微粒子の分散体(D5a)～(D7a)を得た。次に、参考例1でアルミニウム系カップリング剤の代わりに、表1に示す化合物を表1に示した割合で使用した以外は、参考例1と同様の操作を行って、表面処理されたZnO超微粒子(P5)～(P7)のMEK分散体(D5)～(D7)を得た。超微粒子(P5)～(P7)の物性を表2に示す。

【0076】

【表1】

参考例	超微粒子番号	表面処理剤	処理剤濃度 ^{＊1} (wt%)
1	P1	アセトアルコシアルミニウムジイソプロピレート	8.5
2	P2	ヘキサメチルジシラザン	0.9
3	P3	シラノール末端ポリジメチルシロキサン(Mw:40,000、シラノール基当量:20,000)	0.5
4	P4	1)77%シリカトリメチルシリル含有(2)77%系共重合体 (上記シラン5部+ブチルアクリレート20部+メチルメタクリレート30部+シクロヘキシルメタクリレート45部、Mn=8,000)	5
5	P5	ドデシルトリメトキシシラン	2.9
6	P6	terドーブチルメタクリレート系共重合体にポリシロキサン基(PS基)がグラフトしたPS基含有ポリマー、PS基1個の結合度=3(平均)、PS基1個当たりのエトキシシリル基の含有数=7(平均)、Mn=2,000	20
7	P7	γ-クレードプロピルトリメトキシシラン	6.2

*1 ZnO超微粒子(酸化物質100)に対する割合

【0077】

※ ※【表2】

参考例	超微粒子番号	含有金属Md	Md/Zn(%)	Dw(nm)	Ds(002)/Ds(100)	製造時の添加元素		表面処理剤結合量(wt%/ZnO)
						Ma	Ma/Md(%)	
1	P1	In	5.6	8	0.62	Na	2.5	8.5
2	P2	In	5.6	8	0.62	Na	2.5	0.9
3	P3	In	5.6	8	0.62	Na	2.5	0.5
4	P4	In	5.6	8	0.62	Na	2.5	50
5	P5	Ga	2.0	18	0.79	Cs	3.5	2.9
6	P6	In	3.2	13	0.69	Mg	0.1	20
7	P7	Al	4.5	22	0.80	Li	1.0	6.2
比較1	PC1	In	5.6	8	0.62	Na	2.5	0

上記超微粒子は、いずれも、H/Zn(%)は、0.001未満であり、Aw(%)は、0.1未満である。

【0078】-実施例1-

参考例1で製造したIn含有ZnO超微粒子(P1)を50%含有するMEK分散体(D1)7.5部に、ジオクチルフタレート50部を添加混合した。次に、エバポレーターを用いて減圧下加熱して、MEKを蒸発除去し、ZnO超微粒子を7%含有したジオクチルフタレート分散体(DPO-1)を得た。

【0079】ポリビニルブチラール樹脂100部に対し上記分散体(DPO-1)40部を混合、混練して、ZnO超微粒子を濃度2%含有した樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を押出成型機で成形して、厚み0.8mmのポリビニルブチラールシートを得た。このシートを厚み3mmの板ガラスに挟み、減圧下、100℃で1時間保持した後、常温に降温し、オートクレーブ装置内に入

れ、圧力 8 kg/cm^2 、温度 $130 \pm 7^\circ\text{C}$ で30分間処理して、積層ガラス(1)を得た。積層ガラス(1)の可視光透過性、紫外線遮断性、赤外線遮断性、可視光透明性、耐候性および単分散性を評価し、その結果を表4に示す。表4にみるように、積層ガラス(1)は、耐候性が高く、可視光を透過させ、熱線を含む赤外線および紫外線を遮断し、透明性に優れることが確認された。

【0080】-実施例2~4-

実施例1において、超微粒子(P1)の代わりに、参考例2~4で製造したMEK分散体(D2)~(D4)を用いた以外は、実施例1と同様にして、積層ガラス(2)~(4)を得て、実施例1と同様に評価した。その結果を表4に示す。

【0081】-比較例1-

実施例1において、超微粒子(P1)の代わりに、比較*

*参考例1で製造したMEK分散体(DC1)を用いた以外は、実施例1と同様にして、比較積層ガラス(1)を得て、実施例1と同様に評価した。その結果を表4に示す。

-実施例5~7-

実施例1において、超微粒子(P1)の代わりに、参考例5~7で製造したMEK分散体(D5)~(D7)を用いて、それぞれ、ジオクチルフタレート分散体(DPO-5)~(DPO-7)を得た。次に、実施例1において、ポリビニルブチラル樹脂の代わりに、表3に示す軟質樹脂を用いて、積層ガラス(5)~(7)を得て、実施例1と同様に評価した。その結果を表4に示す。

【0082】

【表3】

	軟 質 樹 脂
実施例1~4 比較例1	PVB(ポリビニルブチラル系)樹脂
実施例5	EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)樹脂
実施例6	ポリウレタン樹脂
実施例7	エチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂

【0083】-実施例8-

参考例4で製造した超微粒子(P4)のMEK分散体(D4)、アクリル樹脂系バインダー、多官能イソシアヌレート系架橋剤(ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性物)および溶媒としてのメチルエチルケトンを含み、ZnO超微粒子(P1)の含有量が全固形分の65%であるアクリル樹脂系塗料を調製した。この塗料を透明ガラス板の片面にバーコーターを用いて塗布し、 120°C で1時間、熱風乾燥させ、中間膜としての超微粒子分散膜が形成された膜被覆ガラスを得た。ジオクチルフタレートを30重量%含有するPVB樹脂シート(厚さ 0.7 mm)を、この膜被覆ガラスおよび別に用意した透明ガラスで挟むように重ね合わせた。ここでは、膜被覆ガラスの膜とPVB樹脂シートを重ね合わせた。重ね合わせ後、減圧下、 100°C で1時間保持し、常温に戻してから、オートグレーブに入れて、圧力 8 kg/cm^2 、温度 $130 \pm 7^\circ\text{C}$ で30分間処理することにより、積層ガラス(8)を作製した。

【0084】得られた積層ガラス(8)を実施例1と同様に評価した。その結果を表4に示す。積層ガラス(8)は、熱線を含む赤外線および紫外線を遮断し、極めて優れた透明性および耐候性を有するものであった。

-実施例9-

参考例4で調製したZnO超微粒子(P4)を含有する

MEK分散体(D4)、アクリルシリコン系バインダー、硬化触媒としてのジブチルスズジラウレート、さらにトルエン/n-ブタノール混合溶媒を含み、In含有ZnO超微粒子の含有量が全固形分の68%である塗料を調製した。この塗料をフローコーターを用いて透明ガラス板の片面に塗布し、常温、大気中で乾燥、硬化させて、超微粒子分散膜が形成された膜被覆ガラスを得た。なお、超微粒子分散膜の膜厚は、 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ であった。以下、実施例8と同様にして、積層ガラス(9)を作製した。

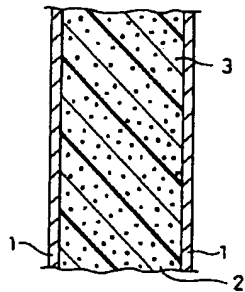
【0085】得られた積層ガラス(9)を実施例1と同様に評価した。その結果を表4に示す。積層ガラス(9)は、熱線を含む赤外線および紫外線を遮断し、極めて優れた透明性および耐候性を有するものであった。

【0086】

【表4】

	MX分散体	積層ガラス評価結果					
		初期特性					耐候性
		可視光透過性	赤外線遮断性	紫外線遮断性	単分散性	透明性	
実施例1	D1	A	◎	○	B	○	A
実施例2	D2	A	◎	○	B	○	B
実施例3	D3	A	◎	○	B	○	A
実施例4	D4	A	◎	○	A	○	AA
比較例1	DC1	A	◎	○	C	○	C
実施例5	D5	A	○	○	B	○	A
実施例6	D6	A	◎	○	AA	○	AA
実施例7	D7	A	○	○	B	○	A
実施例8	D4	A	◎	○	—	○	A
実施例9	D4	A	◎	○	—	○	AA

【図1】



*【0087】

【発明の効果】本発明にかかる合わせガラス用紫外線赤外線非透過性中間膜は、高い可視光透過性および透明性を有し、紫外線および赤外線を透過させず、透明性および紫外線赤外線非透過性の低下は起きない。本発明にかかる合わせガラスは、上記中間膜を備えるため、高い可視光透過性および透明性を有し、紫外線および赤外線を透過させず、遮断することができ、透明性および紫外線赤外線非透過性の低下は起きない。

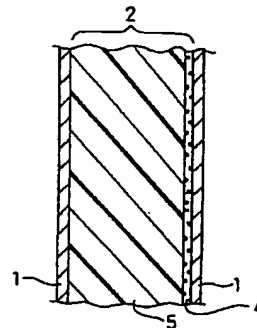
10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる合わせガラスの断面図である。
【図2】本発明にかかる別の合わせガラスの断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明板
- 2 樹脂中間層
- 3 分散粒子
- 4 中間膜
- 5 接着剤層

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA25C AA25H AG00A AG00B
AK01C AK23 BA03 BA06
BA10A BA10B BA13 CA23C
DE01C DE01H EJ64C EJ64H
GB07 GB31 GB32 JA11C
JA11H JD09 JD10 JN01A
JN01B YY00C YY00H
4G061 AA20 BA01 BA02 CA01 CA05
CB05 CD02 CD18 CD19

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-016841

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl. C03C 27/12
B32B 17/10

(21)Application number : 10-188808 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1998 (72)Inventor : TAKEDA MITSUO
UEDA YUMIKO

(54) LAMINATED GLASS AND INTERMEDIATE FILM USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated glass having high visible light transmission and high transparency and not deteriorating the transparency and a UV/IR non-transmitting property, even when used for a long period, and to provide an intermediate film used for the laminated glass.

SOLUTION: This laminated glass not transmitting UV and IR comprises at least two transparent glass plates and an intermediate resin layer nipped between at least the two transparent glass plates. Therein, treated particles prepared by treating the surfaces of zinc oxide-based particles containing Zn and a metal element (Md) capable having trivalency and/or tetravalency as metal components with (B) a compound having at least one group of the formula: M-X_n [M is a metal atom having an atomic valency of (m), (n) is either one integer within 1 to (m)-1; X is hydrogen atom, chlorine atom, amino group, amide group, β-dicarbonyl group or a group expressed by the general formula: OR₁ (R₁ is at least one kind of group selected from hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group and an acyl group which may be substituted)].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the glass laminate which contains at least two transparence plates and these resin interlayer inserted between two transparence plates even if few The zinc-oxide system particle which contains the metallic element (Md) which can take trivalent and/or tetravalence, and Zn as a metal component the inside of a molecule -- a M-Xn radical (the metal atom of the M:valence m, and any one integer to n:1 to m-1 --) X : A hydrogen atom, a chlorine atom, the amino group, an amide group, a beta-dicarbonyl radical, It is expressed with a general formula OR 1. R1 A hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, The ultraviolet-rays infrared nontransparent nature glass laminate characterized by coming to distribute the processing particle which comes to carry out surface treatment with the compound (B) which has at least one radical which is at least one sort chosen from the cycloalkyl radical, the aryl group, the aralkyl radical, and the acyl group in said resin interlayer.

[Claim 2] The ultraviolet-rays infrared nontransparent nature glass laminate according to claim 1 whose sum total content of the ion of the halogen excluding [said processing particle] F and/or an atom, and sulfuric-acid root SO42- and nitric-acid root NO3- is 0.5% or less of particle in the atomic number (however, it calculates [in the case of a sulfuric-acid root] based on atomic number of N in the case of atomic number [of S], and nitric-acid root) ratio to zinc.

[Claim 3] said processing particle -- X diffraction study ---like -- zinc-oxide crystallinity -- being shown -- two lattice planes (100) -- and (002) -- receiving -- SHIERA -- the time of setting to Dw magnitude of microcrystal for which satisfied Ds(002)/Ds(100) <2 and it asked using the Wilson's method, when it asks for the magnitude Ds (hkl) of vertical microcrystal using law (Cauchy approximation of function) -- $1 < Dw < 30$ (nm)

The ultraviolet-rays infrared nontransparent nature glass laminate according to claim 1 or 2 which is the particle to satisfy.

[Claim 4] It is the interlayer used for constituting said resin interlayer of the glass laminate which contains at least two transparence plates and these resin interlayer inserted between two transparence plates even if few. The zinc-oxide system particle to which said interlayer contains the metallic element (Md) which can take trivalent and/or tetravalence, and Zn as a metal component the inside of a molecule -- a M-Xn radical (the metal atom of the M:valence m, and any one integer to n:1 to m-1 --) X : A hydrogen atom, a chlorine atom, the amino group, an amide group, a beta-dicarbonyl radical, It is expressed with a general formula OR 1. R1 A hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, It is characterized by the processing particle which comes to carry out surface treatment with the compound (B) which has at least one radical which is at least one sort chosen from the cycloalkyl radical, the aryl group, the aralkyl radical, and the acyl group being the film which a front face or the interior comes to distribute. The ultraviolet-rays infrared nontransparent nature interlayer for glass laminates.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the interlayer used for an ultraviolet-rays infrared nontransparent nature glass laminate and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] The glass laminate which is distributing at least the particle for covering infrared radiation and ultraviolet rays including the glass plate of two sheets and these resin interlayer inserted between the glass plates of two sheets even if few in said middle resin layer is used for vehicle windowpanes and structural windowpanes, such as an automobile, a railroad, and an aircraft, crime prevention glass, etc. For example, the glass laminate which inserted the elasticity resin interlayer containing a metallic-oxide infrared cutoff agent and an organic system ultraviolet ray absorbent into JP.8-217500.A with the glass plate of two sheets is indicated.

[0003] Since the tin oxide, indium oxide, etc. were used for this well-known glass laminate as an infrared cutoff agent, the metallic oxide besides the problem referred to as expensive reacted with the organic system ultraviolet ray absorbent, and it generated the chelate compound, and it also had the problem referred to as making an interlayer produce coloring or making him produce cloudiness. In order to solve this problem, the device was repeated variously and this invention person confirmed that said problem could cancel by the header and experiment that what is necessary is just to use a zinc-oxide system particle as an ingredient of a particle. However, by subsequent research, although the zinc-oxide system particle had tolerable ultraviolet-rays infrared nontransparent nature in the first stage, since an operation of an ultraviolet ray absorbent deteriorated gradually, it also had the problem that ultraviolet-rays nontransparent nature fell.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the technical problem which this invention tends to solve is offering the glass laminate with which the fall of transparency and ultraviolet-rays infrared nontransparent nature does not occur even if it has high light permeability and transparency and uses it for a long period of time, and an interlayer.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, when this invention persons inquired wholeheartedly and surface treatment of the zinc-oxide system particle was carried out with the specific compound, they found out that the fall of transparency and ultraviolet-rays infrared nontransparent nature did not occur even if it uses it for a long period of time, and completed this invention. Namely, the ultraviolet-rays infrared nontransparent nature glass laminate concerning this invention in the glass laminate which contains at least two transparency plates and these resin interlayer inserted between two transparency plates even if few. The zinc-oxide system particle which contains the metallic element (M) which can take trivalent and/or tetravalence, and Zn as a metal component the inside of a molecule — a M-Xn radical (the metal atom of the Mvalence m, and any one integer to n:1 to m-1 —) X: A hydrogen atom, a chlorine atom, the amino group, an amide group, a beta-dicarbonyl radical. It is expressed with a general formula OR 1. R1 A hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group, the aralkyl radical, and the acyl group is characterized by being the film which a front face or the interior comes to distribute.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/04/25

permeability) of a glass laminate. The spectral transmittance of the light of the range of 800-1800nm wavelength and the *** multiplier (the same *** multiplier as using, in case solar radiation permeability is calculated) of each wavelength are used for infrared permeability, and it is JIS. R 11 is the value calculated according to the approach of R3108-1985 publication. [0013] A glass laminate cannot make ultraviolet rays and infrared radiation (a heat ray is included) penetrate easily, for example, is used for aperture material, such as an automobile and an electric car, the aperture material of a building, etc.

[Configuration of an interlayer] An interlayer is used for a glass laminate. An interlayer may be arranged along the resin interlayer 2 of extended direction in the resin interlayer 2 edge so that you may be resin interlayer 2 of drawing 1 itself and it may see to drawing 2.

[0014] It is 85% or more preferably 80% or more still more preferably 75% or more preferably [although there is especially no limitation] about the light permeability of an interlayer. It is less than 0.5% most preferably less than 2% still more preferably less than 3% preferably [although there is especially no limitation] about Hayes of an interlayer.

[Particulate material] Although the particulate material which carries out distributing in a resin interlayer and absorbing infrared radiation and ultraviolet rays in this invention etc., and is intercepted makes an indispensable particle the processing particle described below. It combines with this. A tin-oxide system particle (for example, Sb (V) 0.1 - 20-mol % (opposite Sn) doped SnO2). An indium oxide system particle (for example, Sn (IV) 0.1 - 20-mol % (air In) doped In2O3). An infrared cutoff nature ultrafine particle with a mean particle diameter [such as an anhydrous antimony acid zinc particle and a stannic-acid cadmium particle.] of 0.1 micrometers or less; an ultraviolet-rays cutoff nature ultrafine particle with a mean particle diameter [of titanium oxide, a zinc oxide, cerium oxide, etc.] of 0.1 micrometers or less etc. may be used.

[0015] In addition to the ultraviolet-rays nontransparent nature of zinc-oxide system particle original, and light permeability, the processing particle used as an indispensable particle by this invention shows infrared nontransparent nature, conductivity, etc. A zinc-oxide system particle uses as a metal component the metallic element (M) and Zn which take trivalent and/or tetravalence. The content of M is 3 - 6% most preferably 2 to 8% still more preferably 1 to 10% more preferably [express with the ratio of the atomic number of M to the total atomic number of this metal component, and it is desirable that it is 0.1 - 20%, and]. If it exceeds said range, it will be hard to become the particle which is rich in homogeneity, such as a presentation and crystal size, and if less than said range, infrared cutoff nature (infrared nontransparent nature) including a heat ray will become inadequate.

[0016] As M which is an alloying element, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Rh, Ir, La, Ce, Sb, etc. besides IIIb group elements, such as B, aluminum, Ga, In, Tl, C, Si, germanium, Sn, and Pb, and an IVb group element are mentioned. This processing particle needs to show zinc-oxide crystallinity in X diffraction study, and it is desirable to distribute without the primary particle of a processing particle condensing the 2nd order. [0017] The distributed particle size Dd of a processing particle has a high feeling of transparency, and it is desirable that it is 0.5 micrometers or less from the point of not affecting the hue of the constituent containing a processing particle substantially, and the point of infrared cutoff effectiveness. 0.1 micrometers or less are 0.05 micrometers or less still more preferably more preferably. Especially 0.03 micrometers or less are desirable. It is desirable that the point of transparency and infrared cutoff nature to mono dispersion nature is high, mono dispersion nature — a ratio with the diameters Dw and Dd of microcrystal — it defines as R (Dd/Dw), and it is desirable that R is ten or less, and 1.5 especially or less are [it is more desirable that it is three or less, and] desirable.

[0018] Distributed particle size is the mean particle diameter of the weight criteria which can be measured by dynamic light scattering, a centrifuge, etc. In the case of less than 0.1 micrometers, in the case of 0.1 micrometers or more, the former value is measured with the latter measuring device. As a processing particle, a polymer constitutes a matrix, the thing (polymer complex particle) of the gestalt which the processing particle is distributing in this matrix is also contained, and it excels that it is hollow-like in optical diffusional permeability.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/04/25

processing particle which comes to carry out surface treatment with the compound (B) which has at least one radical which is at least one sort chosen from the cycloalkyl radical, the aryl group, the aralkyl radical, and the acyl group in said resin interlayer.

[0006] The ultraviolet-rays infrared nontransparent nature interlayer for glass laminates concerning this invention it is the interlayer used for constituting said resin interlayer of the glass laminate which contains at least two transparency plates and these resin interlayer inserted between two transparency plates even if few. The zinc-oxide system particle to which said interlayer contains the metallic element (M) which can take trivalent and/or tetravalence, and Zn as a metal component the inside of a molecule — a M-Xn radical (the metal atom of the Mvalence m, and any one integer to n:1 to m-1 —) X: A hydrogen atom, a chlorine atom, the amino group, an amide group, a beta-dicarbonyl radical. It is expressed with a general formula OR 1. R1 A hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the aryl group, the aralkyl radical, and the acyl group is characterized by being the film which a front face or the interior comes to distribute.

[0007]

[Embodiment of the Invention] [Configuration of a glass laminate] A glass laminate is equipped with two transparency plates at least, and it consists of a configuration that the resin interlayer 2 is inserted between two transparency plates 1 and 1 so that it may see to drawing 1. Into the resin interlayer 2, the particle 3 is distributing, and this particulate material 3 is used in order to intercept infrared radiation and ultraviolet rays, and it makes indispensable the processing particle which comes to carry out surface treatment of the below-mentioned zinc-oxide system particle with a compound (B).

[0008] The whole interlayer 2 may be distributed to homogeneity and a particulate material 3 may make the interlayer 4 described below adhere to at least one front face of the transparency plate 1 or the adhesives layer 5 by mixing with the resin which constitutes an interlayer 2 so that it may see to drawing 1 so that it may see to drawing 1. There may not be especially limitation about the transparency plate 1, and you may be a glass plate, and may be organic resin plates, such as an acrylic board and a polycarbonate plate.

[0009] About the resin which constitutes an interlayer 2, although there is especially no limitation, it can mention what is mentioned [resin / which is used as a binder component which has the cost formation engine performance, for example] later. It is 80% or more most preferably 75% or more still more preferably 70% or more preferably [although there is especially no limitation] about the light permeability of a glass laminate.

[0010] It measures about the range of 380-780nm wavelength, and light permeability is JIS. It is the value calculated using the *** multiplier of the spectral transmittance of each wavelength range, and each wavelength according to the approach of R3108-1985 publication. Here, spectral transmittance is JIS. It is obtained using the spectrophotometer with which are satisfied of the conditions indicated by the 3.2nd term of R3108-1985, and the 4.2nd term, and the recording spectrophotometer (UV-3100) which attached for example, integrating-sphere attachment (ISR-3100, Shimadzu Corp. make) in the sample room can be used for measurement of the rate of spectrometry in simple.

[0011] It is less than 1% most preferably less than 2% still more preferably less than 3% preferably [although there is especially no limitation] about Hayes of a glass laminate. Hayes is the value which showed extent of transparency and was measured with the turbidity meter. It is 10% or less most preferably 20% or less still more preferably 50% or less preferably [although there is especially no limitation] about the ultraviolet-rays permeability of a glass laminate. The spectral transmittance of the light of the range of 340-380nm wavelength and the *** multiplier (the same *** multiplier as using, in case solar radiation permeability is calculated) of each wavelength are used for ultraviolet-rays permeability, and it is JIS. It is the value calculated according to the approach of R3108-1985 publication.

[0012] It is 50% or less most preferably 60% or less still more preferably 70% or less preferably [although there is especially no limitation] about the infrared permeability (heat ray

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/25

Although especially the content of the zinc-oxide system particle in this particle is not limited, it is desirable that it is 1 - 90% of the weight of the range to the complex particle whole quantity in zinc-oxide conversion.

[0019] As a polymer used for compound-ization, an acrylic resin system polymer, an alkyl resin system polymer, an amino resin system polymer, a vinyl resin system polymer, an epoxy resin system polymer, a polyamide resin system polymer, a polyimide resin system polymer, a polyurethane resin system polymer, a polyester resin system polymer, a phenol resin system polymer, an organopolysiloxane system polymer, The others which are an acrylic silicone resin system polymer, a polyalkylene glycol, etc., Polyolefine system polymers, such as polyethylene and polypropylene, a polystyrene system polymer, Thermoplasticity or thermosetting resin, such as a fluororesin system; synthetic rubber, such as ethylene-propylene copolymerization rubber, polybutadiene rubber, and acrylonitrile-butadiene rubber, a natural rubber; polysiloxane radical cationic polymer, etc. can be mentioned.

[0020] Spherical as a configuration of a complex particle, or an ellipse — a spherical thing is desirable. Regardless of the shape of an appearance of a particle, it is desirable that a front face is rich in concave convexity. When irregularity is shown in a front face, it is because compatibility with a binder component etc. becomes high in the coat containing a complex particle etc. Especially as mean particle diameter of a complex particle, although not limited, it is usually the range of 0.001-10 micrometers.

[0021] As for a processing particle, it is desirable that are the atomic ratio of M to M and the univalent or divalent metallic element Ma is included in 0.0001 <Ma/Md<1. It is more desirable that it is the range of 0.0001 <Ma/Md<0.4. Moreover, it is desirable that it is 0.0001 - 2% of range at the atomic ratio to zinc, the Ma's existence effectiveness makes homogeneity contain Md in the rucksack condition MONOME — during a ZnO crystal, moreover stabilizes a crystal front face, and is in the point which controls secondary condensation and big and rough crystal growth. Therefore, it becomes the detailed high crystal of mono dispersion nature. Therefore, it also becomes possible to raise infrared cutoff nature, making [many] the amount of M and excelling in transparency. If there are too few amounts of Ma(s), effectiveness will not be discovered, and if there are too many amounts of Ma(s), the weatherability of the coat containing this particle may fall. In the univalent or divalent metallic element Ma, it is alkali metals and/or an alkaline earth metal element, and a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, cesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, etc. are mentioned.

[0022] As for a processing particle, it is desirable that the sum total content of the ion of the halogen (namely, Chlorine Cl, Bromine Br, iodine I) except F and/or an atom, and sulfuric-acid root SO42- and nitric-acid root NO3- (it may be hereafter called impurity H) is 0.5% or less in the atomic number (however, it calculates [in the case of a sulfuric-acid root.] as atomic number of N in the case of atomic number [of S] and nitric-acid root) ratio to zinc. It is 0.001% or less especially preferably 0.01% or less still more preferably 0.1% or less more preferably. Also when impurity H is not included at all, it contains in this. Only when impurity H is not contained, or it contains and it does not cross this range, it can become the particle excellent in infrared cutoff nature.

[0023] It is important for the processing particle used by this invention that it is the particle which is a diffraction peak peculiar to a crystalline zinc oxide and which shows a diffraction peak to a lattice plane (100), (002), and (101), and fills the following microcrystal parameters again. When it asks for the magnitude Da (nm) of vertical microcrystal from each diffraction side (hkl) using the Cauchy approximation of function (Cauchy approximation of function) by the SHERA method (Scherrer law), Da(002)/Da(100) <2 are satisfied. It is 0.5<Da(002)/Da(100) <1.0 preferably [it is more desirable and] to Da(002)/Da(100) <1.2 and a pan. Da(002)/Da(100) <0.75 are especially desirable. When it is in this range, it is because it excels in infrared cutoff nature.

[0024] And when setting to Dw magnitude of the microcrystal for which it asked using the Wilson method, 1<Dw<30(nm) is satisfied, more — desirable — 5<Dw< — 20 (nm) — further — desirable — 5<Dw< — it is the range of 15 (nm). If Dw is too small, ultraviolet

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/25

absorption nature and infrared cutoff nature will fall, and if too large, the transparency over the light will fall. From the point of infrared cutoff nature, the one of Dw where microcrystal is larger is desirable, and its smaller one is desirable from the point of light permeability. It is desirable at the point that both-axes ability can be balanced as Dw is said range. When Dw is in said range, it becomes the thing excellent in transparency, infrared cutoff nature, and ultraviolet absorption nature.

[0025] When setting to Aw grid distortion of the microcrystal for which it asked using the Wilson method, when $0 < Aw < 1(N)$ is satisfied, it is desirable, and it is still more desirable when $0 < Aw < 0.5(N)$ is satisfied. Although it thinks because Md contains in the MONOME ruckack more when Aw is in said range, infrared cutoff nature becomes the highest. Especially morphology, such as a configuration of the processing particle used by this invention and particle diameter, is not limited.

[0026] As an example of a configuration, although thin film integrated circuits, such as the shape of the shape of the shape of a globular shape, an ellipse globular shape, and a cube and a rectangular parallelepiped and a pyramid, a needle, a column, a cylinder, a tube, and a scaphocerite and tabular (hexagon head), etc. are illustrated, it is desirable that a microcrystal gestalt is in the above-mentioned range, i.e., wear flake nature. As for the processing particle used by this invention, it is desirable to contain the carboxyl residue (carboxylic-acid radical) of a carboxylic acid 0.01 to 10% by the weight ratio to ZnO, and containing 0.1 to 5% is more desirable. Transparency becomes high, when secondary condensation is suppressed and it considers as a coating in a carboxylic-acid radical existing in a particle front face. On the other hand, if there are too many carboxylic-acid radicals, infrared cutoff nature will fall. When carboxylic-acid radical weight is in said range, it becomes mono dispersion nature and the thing excellent in both infrared cutoff engine performance. Moreover, the processing particle may contain the carboxylic acid radical in 3% or less of range preferably 10% or less by the weight ratio to ZnO. Next, the manufacture approach of a zinc-oxide system particle is explained.

[0027] As the manufacture approach of a zinc-oxide system particle, the method of depositing a zinc-oxide system particle by heating Zn compound, the compound of Md, and the solution (S) that contains the compound of Ma if needed is mentioned, for example. As a Zn compound used by the manufacture approach of a zinc-oxide system particle Metal zinc (zinc dust), zinc oxides (zinc white etc.), zinc hydroxide, basic zinc carbonate, Monod who may have a substituent, or G carbonylate (for example, zinc acetate →) Octylac acid zinc, zinc stearate, oxalic acid zinc Lactic-acid zinc, tartaric-acid zinc, and zinc naphthenate. At least one chosen from among the groups which consist of organic zinc compounds, such as a chelate compound of zinc, such as zinc alkoxides (alkyl), beta-diketone, hydroxycarboxylic acid, keto ester, keto alcohol, amino alcohol, a glycol, and a quinoline, is desirable. When using these Zn compounds, a demineralization process becomes unnecessary, and a process decreases compared with the time of a demineralization process using a required zinc chloride, zinc nitrate, or a zinc sulfate. If these Zn compounds are used, the particle which is excellent in the infrared cutoff nature which has few contents of Impurity H or does not have them will be obtained. Especially metal zinc (zinc dust), a zinc oxide (zinc white), zinc hydroxide, basic zinc carbonate, and zinc acetate are cheap, and handling is desirable at an easy point. Since a zinc oxide, zinc hydroxide, and zinc acetate moreover tend to control the magnitude and the configuration of a crystal and a particle, excluding substantially an impurity which checks the generation reaction of the crystal of the zinc oxide in a heating process, they are still more desirable. The zinc oxide made especially by the gaseous-phase method (United States an French method, law) is desirable. The zinc oxide of a gaseous-phase method can choose the class of about [that it can obtain cheaply] or monocarboxylic acid as arbitration — in addition, though especially the particle controlled [particle diameter / a configuration or] by using these raw materials is easy to be obtained and Impurity H is included, since it is very few, it is especially desirable.

[0028] As a metal (Md) compound used by the manufacture approach of a zinc-oxide system particle For example, metal: oxide; hydroxides, such as a metal simple substance of Metal Md,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/25

and an alloy; A carbonate, Mineral, such as halogenides, such as a nitrate, a sulfate, a chloride, and a fluoride; Acetate, Carboxylate, such as propionate, butyrate, and a lauric-acid salt; Metal alkoxides; beta-diketone, All the compounds containing metals (Md), such as metal chelate compound with hydroxycarboxylic acid, keto ester, keto alcohol, amino alcohol, a glycol, a quinoline, etc., are mentioned. In the case of the metallic element to which Metal Md can take two or more valences like In and Tl, at least one compound (this compound is a concept also containing metals, such as a metal simple substance and an alloy) chosen from the group which consists of a compound containing the metal of a low valence which may finally change to trivalent or tetravalence in a particle generation process is used. It is desirable at the point that there is Impurity H or the organometallic complex which does not contain an impurity H like the metal of Metal Md, an oxide, a hydroxide, a carbonate (acidity and a basic carbonate are included), acetate, an alkoxide compound, and beta-diketone compound does not have them in these. [few]

[0029] As a metal (Ma) compound used by the manufacture approach of a zinc-oxide system particle For example, metal: oxide; hydroxides, such as a metal simple substance of Metal Ma, and an alloy; A carbonate, Mineral, such as halogenides, such as a nitrate, a sulfate, a chloride, and a fluoride; Acetate, Carboxylate, such as propionate, butyrate, and a lauric-acid salt; Metal alkoxides; beta-diketone, All the compounds containing metals (Ma), such as metal chelate compound with hydroxycarboxylic acid, keto ester, keto alcohol, amino alcohol, a glycol, a quinoline, etc., are mentioned. It is desirable at the point that there is Impurity H or the organometallic complex which does not contain an impurity H like the metal of Metal Ma, an oxide, a hydroxide, a carbonate (acidity and a basic carbonate are included), acetate, an alkoxide compound, and beta-diketone compound does not have them in these. [few]

[0030] As for a solution (S), it is desirable that a monocarboxylic acid compound and alcohol are included. A monocarboxylic acid compound is a compound which has only one carboxyl group in intramolecular. As an example of this compound, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, an isobutyric acid, A caproic acid, a caprylic acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, Saturated fatty acid, such as stearic acid (saturation monocarboxylic acid); An acrylic acid, Ring type saturation monocarboxylic acid [such as unsaturated fatty acid (partial saturation monocarboxylic acid); cyclohexane carboxylic acid], such as a methacrylic acid, a crotonic acid, oleic acid, and a linolenic acid; A benzoic acid, Halogen content monocarboxylic acid, such as arylhydride; trifluoroacetic acid of the above-mentioned monocarboxylic acid [such as an aromatic series monocarboxylic acid; acetic anhydride,], such as a phenylacetic acid and a toluic acid, monochloroacetic acid, and o-chlorobenzoic acid; it is a lactic acid etc. These monocarboxylic acid compounds may be used independently and may be used together two or more.

[0031] A desirable monocarboxylic acid compound is saturated fatty acid which has the boiling point 200 degrees C or less with one atmospheric pressure. It is desirable at the point that the particle formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, and an isobutyric acid excel [particle] in mono dispersion nature is specifically easy to be obtained. As for this saturated fatty acid, it is desirable to use it in [60-100 mol] % to the total amount of a monocarboxylic acid compound, and it is more desirable to use it in [80-100 mol] %. There is a possibility that the crystallinity of the zinc oxide in the particle which will be obtained if less than said range may become low.

[0032] A monocarboxylic acid compound has 50 to 200 desirable times to Md of Md compound at a mole ratio. Moreover, 1.90 or more-time 8 or less times are desirable at the mole ratio to Zn. It is because the particle which is excellent in mono dispersion nature and is excellent in IR out engine performance is easy to be obtained. As alcohol used by the manufacture approach of a zinc-oxide system particle aliphatic series monohydric alcohol (a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol →) n-butanol, t-butyl alcohol, stearyl alcohol, etc., aliphatic series partial saturation monohydric alcohol (allyl alcohol and cilo chill alcohol →) alicyclic monohydric alcohol (cyclopentanol →), such as propargyl alcohol aromatic series monohydric alcohol (benzyl alcohol →), such as a cyclohexanol monohydric alcohol; alkylene glycol [such as heterocycle type monohydric alcohol], (furfuryl alcohol etc.) (ethylene glycol

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/25

→), such as cinnamyl alcohol and methylphenylcarbinol Propylene glycol, a trimethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 1,10-Decanediol, a pinacol, a diethylene glycol, triethylene glycol, etc., the aliphatic series glycols (hydrobenzoin and a bands pinacol →) which have a ring alicyclic glycols (a cyclopentane -1 and 2-diol →), such as phthalyl alcohol A cyclohexane -1, 2-diol, a cyclohexane -1, 4-diol, etc., Glycols, such as polyoxy alkylene glycol (a polyethylene glycol, polypropylene glycol, 4-etc.), The propylene glycol monoethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, dipropylene glycol monoethyl ether, Tripropylene glycol monoethyl ether, 3-methyl-3-methoxybutanol, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether. Derivatives, such as the mono-ether of the above-mentioned glycols, such as the triethylene glycol monoethyl ether and ethylene glycol mono-acetate, and monoester. A hydroquinone, Aromatic series diols, these mono-ether, and monoester, such as a resorcinol, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane; it is trihydric alcohol and these mono-ether, monoester, a diether, diester, etc., such as a glycerol, these alcohol — one sort — or two or more sorts are used.

[0033] As for alcohol, it is desirable that it takes one to 30 times for an amount to the zinc-oxide equivalent weight of Zn compound of preparation, and it is more desirable that it takes 15 to 25 times for an amount. Moreover, as for the mole ratio of alcohol to a monocarboxylic acid compound, considering as one to 10 times is desirable. The zinc-oxide system particle which contains the above Ma(s) in a solution (S) by making the compound of Ma contain in the less than one range by the atomic ratio (Ma/Md) of Ma of Ma compound to Md of Md compound contained in a solution (S) can be obtained easily. By making Ma live together, it is effective in the particle which is excellent in mono dispersion nature being obtained irrespective of the amount of metal Md (addition ratio to zinc). Furthermore, the zinc-oxide system particle made into the purpose under the conditions which could lessen the amount of a solvent required in order to obtain the solution (S) containing Md compound and Zn compound on the process, therefore were economically excellent is obtained.

[0034] From the point of the mono dispersion nature of the particle obtained, when coexistence of Ma has the high amount of metal Md which Zn receives, it changes also with classes of metal Md, but it is effective when Md is an IIB group and an IVB group, Md/Zn (atomic ratio) is [3% or more and Md] except the above, and Md/Zn (atomic ratio) is 1% or more, as the desirable method of preparation of a solution (S) — ** — the homogeneity dissolution being carried out in a solvent and beforehand, Md compound with the obtained solution (Se) The liquid (a solution or suspension is sufficient) containing a zinc compound or a zinc compound is mixed, approach ** which obtains the solution (S) containing Md and zinc — the homogeneity dissolution being carried out in a solvent and beforehand, some of Md compounds and zinc compounds with the obtained solution (Sb) The liquid (a solution or suspension is sufficient) containing a remaining zinc compound or a remaining zinc compound is mixed, and the method of obtaining the solution (S) containing Md and zinc is mentioned. What is necessary is just to add Ma compound, in case Sa is prepared from the above-mentioned reason if needed in **, and Sb is prepared in **. In order to obtain the above-mentioned solution (Se, Sb), it is desirable to heat at the temperature which can usually heat above 50 degrees C and carries out reflux. Moreover, as a suitable solvent used by Sa and Sb, one sort or two sorts or more of mixture, such as monocarboxylic acid mentioned above, an anhydride of this monocarboxylic acid, water, and alcohol mentioned above, is mentioned.

[0035] Furthermore, the dispersion liquid of the particle which microcrystal size gathered and does not have condensation are easy to be obtained by heating a solution (S) at 150-200 degrees C preferably, and depositing a zinc-oxide system particle. In the obtained dispersion liquid, further, when the ambient atmosphere of a gas part performs heat-treatment of less than 24 hours 1 minute or more in a well-closed container at 200-degrees-C or more temperature of less than 400 degrees C to the bottom of the non-oxidizing atmosphere of 0.1% or less of oxygen densities, the crystalline high particle of high infrared cutoff nature is obtained more. By making temperature of heat-treatment into the range of 220-300 degrees C, the particle excellent in especially mono dispersion nature can be obtained. Moreover, since infrared cutoff nature may fall if it is the bottom of an oxidizing atmosphere, it is not

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/25

desirable.

[0036] A zinc-oxide system particle with few above impurities H can be easily obtained by considering as 0.001% or less especially more preferably 0.01 more% or less 0.1% or less 0.5% or less by the atomic number (however, in the case of sulfuric-acid root, in the case of atomic number [of S], and nitric-acid root, it calculates as atomic number of N) ratio [as opposed to zinc for the sum total content of the impurity H in a solution (S)]. It contains, also when Impurity H is not included at all in a solution (S), of course.

[0037] When a solution (S) contains a carbonate in 0.001 — 5% of range by the number ratio of mole of CO3 to Zn of Zn compound contained in a solution (S), the particle by which photocatalyst activity was controlled can also be obtained. By the above process, 0.5(Cd (002)/D(100) <1.0 and 5 <Dw<30(nm) 0 <Aw<0.5(N) can be satisfied, and Impurity H can usually obtain 0.1% or less of particle as solvent dispersion liquid preferably 0.5% or less by the atomic ratio to zinc.

— The processing particle used by surface treatment—this invention is a particle which comes to carry out surface treatment of the zinc-oxide system particle with a compound (B).

[0038] a compound (B) — the inside of a molecule — a M-Xn radical (the metal atom of the Mvalence m, and any one integer to n:1 to m-1 →) X: A hydrogen atom, a chlorine atom, the amino group, an amide group, a beta-dicarbonyl radical, It is expressed with a general formula OR 1, and R1 is the compound which has at least one for the radical which is at least one sort chosen from a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the cycloalkyl radical, the aryl group, the aralkyl radical, and the acyl group.

[0039] as X which constitutes a M-Xn radical — one OR — desirable — a compound (B) — as a finishing agent — the — it is because chemical and thermal stability becomes high, it is easy to deal with it and it moreover becomes easy to carry out surface treatment of the zinc-oxide system particle front face to homogeneity. R1 of one OR can perform surface treatment on mild conditions in a short time as they are a hydrogen atom, an alkyl group, and an acyl group. As an alkyl group, the alkyl group which is not permuted is desirable here, and the reactivity of a compound (B) becomes high, and it is easy to deal with it, and moreover, is because it is cheap. As an alkyl group which is not permuted, carbon numbers 1-4 are desirable, and carbon numbers 1-2 are still more desirable

[0040] as M which constitutes a M-Xn radical, the metal (half) atom of the Ib-VIIB group except metal atom (metal atom of lanthanoids and actinoids sequence is included); carbon and nonmetal atom of a periodic-table Ia-VIIB group and a VIII group can be mentioned. As M, Mg, calcium, Ba, Y, La, Ti, Zr, Nb, aluminum, Si, and P are desirable, the processing particle by which surface treatment was carried out is not colored substantially, and joint stability with the zinc-oxide layer of the front face of a zinc-oxide system particle becomes high. Also among these, Mg, calcium, Ba, Y, La, B, aluminum, and Si are still more desirable, and are based neither on the molecular structure of a compound (B), nor the structure of the surface treatment layer of a particle by which surface treatment was carried out, but the depressor effect of photocatalyst activity becomes high. Also among these, aluminum and Si are the most desirable and the compound (B) which has the various molecular structures, and a compound (B) desirable in molecular structure can be compounded easily.

[0041] As a compound (B), some which have a dispersibility chain including a joining chain (MX chain) including the part (M-Xn radical) which has coordination or the function which joins together and inactivates photocatalyst activity, and the part which has the function to distribute the processing particle after surface treatment are shown in the front face of a zinc-oxide system particle. Hereafter, a joining chain (MX chain) and a dispersibility chain are explained in detail. A joining chain (MX chain) may consist of one M-Xn radical, and may consist of two or more M-Xn radicals into a joining chain. As what consists of two or more M-Xn radicals, what forms the poly meta ROKUSAN chains (for example, diethoxy siloxane chain etc.) through oxygen by METARO siloxane association can be mentioned, for example. In this case, two or more M can mention for example, a diethoxy siloxane—n-butyl siloxanes copolymer chain etc. as what has ** which may be the same metal and may be a different metal, and a different metal. As for the number of M in a joining chain, one to about 30 are

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/25

desirable.

[0042] A joining chain may be in an end (a piece end or both ends) in a compound (B), and may be the side chain of a compound (B) itself. The 1-20 numbers [1-10] of the joining chain per (Compound B) 1 molecule are 1-4 pieces most preferably still more preferably, the content of the joining chain in a compound (B) — desirable — whole 0.1 — it is 4 - 50 % of the weight most preferably one to 70% of the weight still more preferably 90% of the weight. [0043] Although there is especially no limitation about principal chain association which constitutes a dispersibility chain, for example Organic radicals, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, and an aralkyl radical, polyalkylene radicals, such as polyethylene and polypropylene (hydrogen may be permuted by other substituents). An acrylic monomer, a styrene system monomer. The radical which has carbon-oxygen association of the radical; polyalkylene oxy-radical which consists of a polymer which makes a subject carbon-carbon bondings, such as polymers, such as polymerization nature monomers, such as a vinyl system monomer; METARO siloxane association (preferably siloxane association) of a poly dimethylsiloxane radical etc. The radical which it has can be mentioned, and each of these has chemical and the radical desirable although excelled in thermal stability which consists of a polymer, in order to be able to control the surface polarity of a processing particle easily and to raise the dispersibility in the inside of an interlayer.

[0044] As a radical which consists of the above-mentioned polymer, the radical which consists of fluororesin; these copolymers, the resin which denaturalized in part, such as acrylic resin (meta); polystyrene; polyvinyl acetate; polyethylene and polypropylene, can be mentioned. [, such as polyolefine; polyvinyl chloride; polyvinylidene chloride; polyethylene terephthalate,] [, such as a polyester resin; ethylene-tetrafluoroethylene copolymer,] The radical which consists [among these] of acrylic resin (meta) but is desirable.

[0045] the content of the dispersibility chain in a compound (B) — desirable — whole 10 — it is 50 - 98 % of the weight most preferably 30 to 99% of the weight still more preferably 99.9% of the weight. About the joint format of a joining chain and a dispersibility chain, there is nothing and the metal atom M in a joining chain and the carbon atom C in a dispersibility chain join together, especially limitation has that desirable in which M-C association is formed, and it is thermally [chemically and] excellent in stability.

[0046] It is desirable that a hydrophobic group with high cutoff ability is included to the moisture leading to a photocatalyst operation of a zinc-oxide system particle below as the alkoxymetal system compound illustrated as an example of a compound (B) or a dispersibility chain of a M-Xn radical content polymer. Although the content is determined in the balance of dispersibility and the above-mentioned moisture cutoff nature, it is 20 % of the weight or more still more preferably preferably the dispersibility chain [10 % of the weight / or more / of whole one]. As a hydrophobic group, for example A with a carbon numbers of six or more alkyl group for example, a heptyl radical, an octyl radical, and a 2-ethylhexyl radical — With a; carbon numbers of six or more cycloalkyl radicals (cyclohexyl radical etc.), such as a nonyl radical, a decyl group, dodecyl, a heptadecyl radical, and an octadecyl radical; A with a carbon numbers of six or more aryl group; A with a carbon numbers of seven or more aralkyl radical (For example, a phenyl group, a tolyl group, a xyl group, etc.) (For example, benzyl, a phenethyl radical, etc.) — the radical (a trifluoroethyl radical —) which has the fluorine atom coupled directly with the alkyl group (tert-butyl etc.); carbon atom which has the 3rd class carbon atom Perfluoro hexyl group Hiroshi etc. can be mentioned, and when it is a M-Xn radical content polymer, it is desirable that these radicals are contained in a dispersibility chain. In these, the hydrophobic group which does not have at least one sort of pi electrons chosen from the radical which has a with a carbon numbers of six or more alkyl group, a cycloalkyl radical, the alkyl group that has the 3rd class carbon atom, and a fluorine atom is desirable.

[0047] Hereafter, it illustrates about the example of a compound (B). The alkoxymetal system compound; silylamine; silylamide; chlorosilicone; polysiloxane derivative which contains a metal acylox system compound as a compound (B), for example, the below-mentioned M-Xn radical content polymer etc. can be mentioned, as an alkoxymetal system compound —

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/04/25

from a hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, the cycloalkyl radical, the aryl group, the aralkyl radical, and the acyl group). A M-Xn radical content polymer can control a photocatalyst operation without spoiling the dispersibility of the particle which has ultraviolet absorption nature, since it has structure which contains this special metallicity radical in a joining chain.

[0053] There is especially no limitation about the average (joining chain average content) of the joining chain per M-Xn radical content polymer 1 molecule, and it is 0.8-1.2 preferably [it is desirable and] to 0.5-2, and a pan. Although there is especially no limitation about the number average molecular weight of a M-Xn radical content polymer, it is 2,000-200,000 preferably [it is desirable and] to 1,000-1,000,000, and a pan. and is 2,000-20,000 most preferably. Dispersibility may fall that molecular weight is less than 1,000. On the other hand, when molecular weight exceeds 1,000,000, the viscosity of a M-Xn radical content polymer becomes high, and there is a possibility of being hard that it may come to deal with it. Next, the manufacture approach of the processing particle used by this invention is explained.

[0054] A processing particle is obtained by the approach of it being manufactured, for example, contacting the steam of a compound (B) to a zinc-oxide system particle, the approach of mixing a compound (B) with a zinc-oxide system particle, the method of contacting a compound (B) to a zinc-oxide system particle in dispersion liquid, etc. by carrying out surface treatment of the zinc-oxide system particle with a compound (B). Also among these, the method of contacting a compound (B) to a zinc-oxide system particle in dispersion liquid is desirable, and can carry out surface treatment to homogeneity.

[0055] The amount of the compound (B) used is 2 - 30 % of the weight most preferably one to 50% of the weight still more preferably 0.1 to 100% of the weight preferably to the amount of oxides of a zinc-oxide system particle that what is necessary is just to decide suitably according to the specific surface area of a zinc-oxide system particle, and the class of compound (B). There is a possibility that dispersibility may fall that the amount of the compound (B) used is less than 0.1 % of the weight to the amount of oxides of a zinc-oxide system particle, and weatherability may fall. On the other hand, when the amount of the compound (B) used exceeds 100 % of the weight to the amount of oxides of a zinc-oxide system particle, an isolation compound (B) comes to exist in a processing particle, and there is a possibility that the homogeneity of an interlayer and transparency may fall.

[0056] Below the front face of a zinc-oxide system particle is processed by homogeneity, and, moreover, the desirable gestalt which a compound (B) makes form in the front face of a zinc-oxide system particle chemically and thermally stable association (for example, Zn-O-M association which the metallic element M of the Zn atom and the compound (B) of the front face of a zinc-oxide system particle combined through oxygen) is explained. A compound (B) is contacted to a zinc-oxide system particle, and the approach of mixing a compound (B) etc. is in the dispersion liquid which distributed the zinc-oxide system particle in the solvent as an approach of carrying out surface treatment to homogeneity, for example. In this case, it is desirable to mix the solution containing the compound (B) which dissolves in dispersion liquid, and the compound (B) dissolved in the solvent which is compatible in dispersion liquid beforehand to dispersion liquid, and it is still more desirable when it carries out stirring dispersion liquid.

[0057] Although it is based also on the class of X contained in the M-Xn radical of a compound (B) in order for there to be especially no limitation and to make firm association form about the temperature to which surface treatment is made to carry out, it is 10-300 degrees C preferably. When X is OR1, it is 20-250 degrees C preferably. Furthermore, when R1 is a hydrogen atom, an alkyl group, and an acyl group, 20-180 degrees C is desirable.

[0058] Extent of surface treatment is defined by the product with surface treatment temperature T (degree C) and processing-time t (hr), and is 20-1000 preferably [it is desirable and] to 10-10000, and a pan. When X contained in the M-Xn radical of a compound (B) is OR1, in order to promote surface preparation, titanate, a tin compound, and other organometallic compounds can be used as a catalyst. In this case, the amount of the catalyst used is 0.001 - 0.5 % of the weight still more preferably 0.0001 to 5% of the weight preferably

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/04/25

general formula $Rbm(ORa)_n$ (M:metal atom —) Rb : A hydrogen atom, the alkyl group which may be permuted, a cycloalkyl radical, at least one sort of radicals chosen from an aryl group, an aralkyl radical, and partial saturation aliphatic series residus. Ra:alkyl group, mpositive integer, npositive integer, and m+n are the valences of the metal atom M, m, Rb(s) may differ, and n Ra may differ. It can mention and you may be this derivative. As a derivative, a part or all ORa radicals can mention the condensate obtained by hydrolyzing the compound permuted by the radical which can form chelate compounds, such as a carbonyl group and a beta-dicarbonyl radical, the above-mentioned alkoxymetal system compound, and its derivative (partially), for example.

[0048] As an alkoxymetal system compound, for example Methyl trimethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, diethoxy dimethylsilane, Trimethylmethoxysilane, hydroxyethyl triethoxysilane, Phenyltrimethoxysilane, benzyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, Heryl triethoxysilane, dodecyl trimethoxysilane, stearyl triethoxysilane, Hexamethyldisilazane, octadecyl dimethyl (3-(trimethoxysilyl) propyl) ammonium chloride, Vinyltriethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, Ester compounds, such as acetoxy methylsilane, diphenyl silane diol, Alkoxysilane system compounds, such as silanol compounds, such as trimethyl Norian; An aluminum stearate oxide trimer, Annular aluminum oligomer, such as an aluminum OKUCHIRE table six trimer and an aluminum isopropylate oxide trimer, Aceto alkoxymetaluminum JISOPUROPRETO, aluminum laurate, Aluminum stearate, JISO propoxy aluminum stearate, Alkoxymetaluminum system compounds, such as isopropoxy aluminum alkyl ASETOASETETOMONO (diethyl phosphata); Isopropylsiloatearyl titanate, Bis(diethoxyphosphato) oxy-acetate titanate, alkoxymetaluminum system compounds, such as tetra-octyl bis(JITORIDE sil phosphite) titanate and isopropanol PIRUTORI (N-aminoethyl aminoethyl) titanate, etc. — it can mention — these — one sort — or two or more sorts are used.

[0049] As an alkoxymetal system compound, it is general formula $MXMYMZ$ (OR) n. You may be a double metal alkoxide system compound, a hetero metal alkoxide system compound, etc. which are shown, for example, M[aluminum(OR)4] 3 (M:Cr, Mn, Fe, Co, R: a methyl group, an ethyl group, butyl, acyl group) etc. can be mentioned, as silylamine — hexamethyldisilazane, 1, 3-bis(chloro methyl) tetramethyl disilazane, heptamethyldisilazane, a nona MECHIRUTORI silazane, a trimethyl (N and N-dimethylamino) silane, a diethylamine trimethyl silane, etc. — it can mention — these — one sort — or two or more sorts are used.

[0050] as silylamide — for example, N-(trimethylsilyl) acetamide, N, an O-bis(trimethylsilyl) acetamide, a bis(trimethylsilyl) trifluoro acetamide, a bis(trimethylsilyl) urea, etc. — it can mention — these — one sort — or two or more sorts are used, as chlorosilanes — trimethylchlorosilane, tert-butyldimethyl chlorosilane, etc. — it can mention — these — one sort — or two or more sorts are used.

[0051] As a polysiloxane derivative, the polymer which consists of siloxane association of poly dimethylsiloxane, a poly methylphenyl siloxane, a poly dimethyl siloxane, etc. can be used as a principal chain (dispersibility chain), for example, and what is called silanol silicone, and the thing called hydrolysis nature silicone which generates a silanol group by hydrolysis can be mentioned. As silanol silicone, a silanol end poly dimethylsiloxane and silanol end diphenyl siloxane-dimethylsiloxane copolymer, a silanol end diphenyl siloxane, etc. can be mentioned. These silanol silicone can usually use that molecular weight 400-150,000 and whose silanol group concentration are 0.01 - 6% of hydroxyl-group concentration. Moreover, as hydrolysis nature silicone, alkoxymetaluminum and poly dimethylsiloxane, dimethylamino end poly dimethylsiloxane, chloro end poly dimethylsiloxane, etc. can be mentioned.

[0052] Next, the M-Xn radical content polymer consists of elements by which a principal chain makes carbon a subject. And it comes to combine at least one joining chain with this principal chain. This joining chain has at least one for a M-Xn radical (the metal atom of the Mvalence m, any one integer to n1 to m-1, X; radical which is at least one sort as which it was expressed with the hydrogen atom and the general formula OR 1, and R1 was chosen

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/04/25

to a compound (B). The effectiveness by addition is demonstrated and the amount of the catalyst used is decided in the range out of which a bad influence does not come to the physical properties of an interlayer.

[0059] When the zinc-oxide system particle is in the mono dispersion or good distributed condition into the solvent, extent stirred in a batch process reactor is enough as actuation of surface treatment. When carrying out surface preparation, distributing a zinc-oxide system particle by the mechanical work to it, it can carry out using a ball mill, a roll mill, a sand mill, attritor, a heavy duty mixer, an ultrasonic homogenizer, etc.

[0060] It is the process in which a zinc-oxide system particle is manufactured, and the surface treatment of a zinc-oxide system particle with a compound (B) may make a compound (B) live together, may be performed, it may mix a compound (B) to the dispersion liquid containing the obtained zinc-oxide system particle, and may perform it to them. It is desirable in order especially not to affect the bulk properties (microcrystal size, infrared cutoff nature, etc.) of a processing particle by the latter.

[Explanation of an interlayer] As an interlayer of this invention, the resin interlayer 3 (the following, Interlayer B) shown in drawing 1, the interlayer 4 (the following, Interlayer A) shown in drawing 2 R2 can be mentioned, for example.

[0061] Interlayer A is a coat obtained from the constituent for membrane formation containing the particulate material which makes indispensable a below-mentioned binder component and the below-mentioned above-mentioned processing particle, and is formed on a transparency plate. Hereafter, Interlayer A is explained. The binder component contained in the constituent for membrane formation is a component in which the coat which has the coat formation engine performance, combines particulate materials, such as a processing particle, and is excellent in weatherability, adhesion, and flexibility is made to form. This binder component contains binder resin as an indispensable component.

[0062] Various resin, inorganic system binders, etc., such as resin used as a binder for coatings as binder resin from the former, such as thermoplastic or thermosetting, various synthetic resin (thermosetting, ultraviolet rays hardenability, electron ray hardenability, moisture hardenability, these concomitant use, etc.) and natural resin, can be mentioned, as synthetic resin — alkyl resin, amino resin, vinyl resin, acrylic resin, an epoxy resin, polyamide resin, polyurethane resin, polyester resin (thermosetting partial saturation), phenol resin, chlorination polyolefin resin, silicone resin, acrylic silicone resin, a fluorosilane, polyester resin, xylene resin, petroleum resin, ketone resin, resin denaturation maleic resin, liquid polybutadiene, cumarone resin, etc. — it can mention — these — one sort — or two or more sorts are used, as natural resin — a shellac, rosin (turpentine), rosin ester, the hardened resin, a decolorization shellac, a white shellac, etc. — it can mention — these — one sort — or two or more sorts are used.

[0063] As binder resin, vinyl resin, acrylic resin, acrylic-silicone resin, etc. are desirable from a viewpoint of the adhesion [conditions /, such as membrane formation temperature / membrane formation] of the Interlayer A (interlayer 4 of drawing 2) and the transparency plate 1 which are obtained, the adhesion of the adhesives layer 5 and Interlayer A which constitute the resin interlayer 2 of drawing 2, and the weatherability of Interlayer A, as an inorganic system binder — silica gel, an alkali silicate, silicate ARUKOKJIDO, those (hydrolysis) condensates, phosphate, etc. — it can mention — these — one sort — or two or more sorts are used.

[0064] The copolymer which uses an acrylic acid (meta) and its ester as the principal component of a principal chain as acrylic resin, for example: (Meta) The copolymer of acrylic ester, Thermoplastic acrylic resin, such as a copolymer of acrylic ester and polymerization nature monomers, such as vinyl system monomers (styrene, vinyl ester, etc.). (Meta) To the monomer which constitutes thermoplastic acrylic resin The hydroxyalkyl ester of an acrylic acid and an acrylic acid (meta). (Meta) Thermosetting acrylics, such as what added the cross linking agent component or heat hardening components of an acrylic acid, such as glycidyl ester, (meta) Styrene other than an acrylic monomer, (Meta) The copolymer which denaturalized by monomers, such as vinyltoluene and vinyl acetate, and moisture hardening

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2008/04/25

2006/04/25

2008/04/25

2008/04/25

2008/04/25

the extrusion briquetting machine, and the polyvinyl-butyl sheet with a thickness of 0.8mm was obtained. This sheet was inserted into sheet glass with a thickness of 3mm, the bottom of reduced pressure, and after holding at 100 degrees C for 1 hour, the temperature was lowered in ordinary temperature, and it put in in autoclave equipment, it processed for 30 minutes at the pressure of 8kg/cm², and the temperature of 130±7 degrees C, and laminating glass (1) was obtained. The light permeability, the ultraviolet-rays cutoff nature, the infrared cutoff nature, the light transparency, weatherability, and mono dispersion nature of laminating glass (1) are evaluated, and the result is shown in Table 4. Laminating glass (1) had high weatherability, the light was made to penetrate, the infrared radiation and ultraviolet rays containing a heat ray were intercepted, and excellent in transparency was checked so that it might see to Table 4.

[0080] - In an example 2 - 4-examples 1, like the example 1, laminating glass (2) - (4) was obtained and it was similarly estimated as the example 1 except having used MEK dispersing element (D2) - (D4) manufactured in the examples 2-4 of reference instead of the ultrafine particle (P1). The result is shown in Table 4.

[0081] - In the example of comparison 1-example 1, like the example 1, comparison laminating glass (1) was obtained and it was similarly estimated as the example 1 except having used the MEK dispersing element (DC1) manufactured in the example 1 of comparison reference instead of the ultrafine particle (P1). The result is shown in Table 4.

- In an example 5 - 7-examples 1, diethyl phthalate dispersing element (DPO-5) - (DPO-7) was obtained instead of the ultrafine particle (P1) using MEK dispersing element (D5) - (D7) manufactured in the examples 5-7 of reference, respectively. Next, instead of polyvinyl butyral resin, using the elasticity resin shown in Table 3, laminating glass (5) - (7) was obtained and it was similarly estimated as the example 1 in the example 1. The result is shown in Table 4.

[0082]
[Table 3]

改 質 樹 脂	
実施例1-4 比較例1	PVB (ポリビニルブチラル系) 樹脂
実施例5	EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体) 樹脂
実施例6	ポリウレタン樹脂
実施例7	エチレン-メタクリル共重合体樹脂

[0083] - The acrylic resin system coating whose content of a ZnO ultrafine particle (P1) is 85% of total solids was prepared including the methyl ethyl ketone as the MEK dispersing element (D4), the acrylic resin system binder, polyfunctional isocyanurate system cross linking agent (isocyanurate denaturation object of hexamethylene di-isocyanate), and solvent of the ultrafine particle (P4) manufactured in the example 4 of example 8-reference. Hot air drying of this coating was carried out at 120 degrees C for 1 hour by using and applying a bar coating machine to one side of a transparency glass plate, and the film covering glass with which the ultrafine particle distribution film as an interlayer was formed was obtained. It is ***** so that the PVB resin sheet (0.7mm in thickness) which contains dioctyl phthalate 30% of the weight may be inserted with this film covering glass and clear glass prepared independently. Here, it is ***** about the film and PVB resin sheet of film covering glass. After holding at 100 degrees C under reduced pressure after heavy doubling for 1 hour and returning to ordinary temperature, laminating glass (8) was produced by putting into auto GUREBU and processing for 30 minutes at the pressure of 8kg/cm², and the temperature of 130±7 degrees C.

[0084] The obtained laminating glass (8) was similarly estimated as the example 1. The result is shown in Table 4. Laminating glass (8) was what has the transparency and weatherability which intercepted the infrared radiation and ultraviolet rays containing a heat ray, and were extremely excellent.

- The MEK dispersing element (D4) containing the ZnO ultrafine particle (P4) prepared in the example 4 of example 9-reference, an acrylic silicone system binder, the dibutyltin diacetate as a curing catalyst, and the coating whose content of an in content ZnO ultrafine particle is 85% of total solids were further prepared including toluene / n-butanol mixed solvent. Applied this coating to one side of a transparency glass plate using the flow coater, it was made to dry and harden in ordinary temperature and atmospheric air, and the film covering glass with which the ultrafine particle distribution film was formed was obtained. In addition, the thickness of the ultrafine particle distribution film was 2.1 micrometers. Hereafter, laminating glass (9) was produced like the example 8.

[0085] The obtained laminating glass (9) was similarly estimated as the example 1. The result is shown in Table 4. Laminating glass (9) was what has the transparency and weatherability which intercepted the infrared radiation and ultraviolet rays containing a heat ray, and were extremely excellent.

[0086]

[Table 4]

	組成成分	透過率 (%)					
		波長 (nm)					耐熱性
		可視光線透過率 (%)	紫外線透過率 (%)	赤外線透過率 (%)	赤外線透過率 (%)	赤外線透過率 (%)	
実施例1	D1	A	○	○	B	○	A
実施例2	D2	A	○	○	B	○	B
実施例3	D3	A	○	○	B	○	C
実施例4	D4	A	○	○	A	○	A
比較例1	DC1	A	○	○	C	○	C
実施例5	D5	A	○	○	B	○	A
実施例6	D6	A	○	○	M	○	M
実施例7	D7	A	○	○	B	○	A
実施例8	D4	A	○	○	—	○	A
実施例9	D4	A	○	○	—	○	M

[0087]

[Effect of the Invention] The ultraviolet-rays infrared nontransparent nature interlayer for glass laminates concerning this invention has high light permeability and transparency, ultraviolet rays and infrared radiation are not made to penetrate, and the fall of transparency and ultraviolet-rays infrared nontransparent nature does not occur. Since the glass laminate concerning this invention is equipped with the above-mentioned interlayer, it has high light permeability and transparency, and ultraviolet rays and infrared radiation cannot be made to be able to penetrate, but it can intercept, and the fall of transparency and ultraviolet-rays infrared nontransparent nature does not occur.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view of the glass laminate concerning this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view of another glass laminate concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Transparence Plate

2 Resin Interlayer

3 Particulate Material

4 Interlayer

5 Adhesives Layer

[Translation done.]